E 1146
REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE

KAT
(48)
REFERALVA
478

REVISTA DE CHIMIE Vol. 12, nr. 1 pag. 1 - 64, Bucureşti, Ianuarie, 1961

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 12, nr. 1, ianuarie 1961

CUPRINS

Pag.

* * *, Eficienţa cercetării tehnico-ştiinţifice 1

P. Potop, L. Cristescu şi E. Prundeanu, Consideraţii asupra neaglomerării cristalelor de săruri potasice 3

E. Ionescu, M. Man şi E. Tomescu, Maturizarea rapidă a superfosfatului 10

R. Teodorescu, Prepararea complexului $CaF_2.BF_3$ 17

J. Herşcovici, E. Meroiu şi E. Corlăteanu, Oxidarea xilenilor . 22

R. Bădoiu, G. Geller şi E. Căţoiu, Obţinerea buretelui de titan pe cale magneziotermică 26

D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze. 31

LABORATOR

St. Bojin, Instalaţie pentru analiza neutronică a borului. 35

F. Johan, Separarea şi identificarea cromatografică a toluidinelor izomere în prezenţa nitro-*p*-toluidinelor 38

E. Căţoiu, R. Bădoiu şi V. Drăguţ, Determinarea impurităţilor în buretele de titan 41

SCURTE COMUNICĂRI

Al. Sauciuc şi J. Sauciuc, Determinarea spectrofotometrică a *N*-(pirolidinometil)-tetraciclinei 43

M. Sterescu şi V. Pelloni, Determinarea fotometrică a sparteinei în prezenţa fenacetinei, cofeinei şi aspirinei 43

Al. Sauciuc şi J. Sauciuc, Metodă pentru dozarea streptomicinei din lichide de cultură 44

M. Sterescu, N. Keim şi M. Popa, Aplicaţii ale cromatografiei pe coloană de celuloză, în scopuri analitice şi preparative 44

PROTECŢIA MUNCII

N. Dumitrescu şi Z. Ionescu, Detecţia substanţelor toxice din atmosfera locurilor de muncă 45

CRONICĂ 48

DOCUMENTARE 50

BREVETE 53

NOTE TEHNICE 54

RECENZII 56

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 60

E 1446

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
*** Эффективность научно-технических исследований	1
П. Потоп, Л. Кристеску и Е. Прундяну, Соображения о нележиваемости кристаллов калиевых солей	3
Е. Ионеску, М. Ман и Е. Томеску, Скоростное старение суперфосфата	10
Р. Теодореску, Получение комплекса $CaF_2 \cdot BF_3$	17
Ж. Гершкович, Е. Мерою и Е. Корлацяну, Окисление ксилолов	22
Р. Бэдою, Г. Геллер и Е. Кэцою, Получение титановой губки магнезиотермическим путем	26
Д. Сэндулеску, Экспериментальная газовая хроматография	31
ЛАБОРАТОРИЯ	
Ст. Божин, Установка для нейтронного анализа бора	35
Ф. Иоган, Хроматографическое разделение и идентификация изомерных толуидинов в присутствии нитро-*p* толуидинов	38
Е. Кэцою, Р. Бэдою и В. Дрэгуц, Определение примесей в титановой губка	41
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Ал. Саучук и Ж. Саучук, Спектрофотометрическое определение *N*-(пиролидинометил) тетрациклина	43
М. Стереску и В. Пеллони, фотометрическое определение спартеина в присутствии фенацетина, кофеина и аспирина	43
Ал. Саучук и Ж. Саучук, Метод определения стрептомицина в культурных жидкостях	44
М. Стереску, Н. Клайн и М. Попа, Применение хромотографии на целлюлозной колонне для аналитических и препаративных целей	44
ОХРАНА ТРУДА	
Н. Думитреску и З. Ионеску, Обнаружение вредных веществ в атмосфере рабочих мест	45
ХРОНИКА	48
ДОКУМЕНТАЦИЯ	50
ПАТЕНТЫ	53
ТЕХНИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ	54
РЕЦЕНЗИИ	56
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ	60

П. Потоп, Л. Кристеску и Е. Прундяну: **Соображения о нележиваемости кристаллов калиевых солей.**

В лабораторном масштабе исследовалось влияние различных добавок как в процессе кристаллизации, так и для образоваиия кристаллов с целью получения нележиваемых кристаллов; указаны величина и форма полученных кристаллов хлористого калия.

Д. К. 546, 321. 2
Rev. Chim. 12, 1, p. 3

Р. Теодореску: **Получение комплекса CaF_2BF_3.**

Статья занимается получением комплекса $CaF_2 \cdot BF_3$ служащим источником BF_3, необходимым для заполнения счетчиков для детекции нейтронов. Кроме получения комплекса было изучено и изготовление сырья для промежуточных фаз: тетрафторбората калия — KBF_4 борного ангидрида B_2O_3, эфирата трифторида бора — $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ и фтористого кальция — CaF_2.

Д. К. 546, 411.61 : 546, 27. 161 – 86
Rev. Chim. 12, 1, p. 17

Ж. Гершкович, Е. Мерою и Корлацяну: **Окисление ксилолов.**

Рассматриваются некоторые аспекты жидкофазного окисления ксилолов воздухом в присутствии котализаторов на основе солей переходных металлов, активированных галогенированными соединениями. Марганцевые соли в присутствии органических или неорганических соединений брома имеют максимальную активность, что способствует получению соответствующих фталевых кислот в одной фазе.

Д. К. 547. 534· 2 : 547. 584
Rev. Chim. 12, 1, p. 22

Р. Бэдою, Г. Геллер и Е. Кэцою: **Получение титановой губки магнезиотермическим путем.**

Описан процесс и установка для восстановления $TiCl_4$ магнием при 850 — 950° в атмосфере очищенного аргона. Выход и чистота полученной титановой губки сопоставлены с литературными данными.

Д. К. 546. 821
Rev. Chim. 12, 1, p. 26

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * *, Die Wirksamkeit der technisch-wissenschaftlichen Forschung. . . .	1
P. Potop, L. Cristescu und E. Prundeanu, Betrachtungen über das Vermeiden der Agglomerierung von Kaliumsalzkristallen	3
E. Ionescu, M. Man und E. Tomescu, Schnellalterung des Superphosphats .	10
E. Teodorescu, Die Herstellung des Komplexes $CaF_2 . BF_3$	17
J. Herşcovici, E. Meroiu und E. Corlăteanu, Die Oxydation der Xylole	22
R. Bădoiu, G. Geller und E. Cățoiu, Die Gewinnung von Titanschwamm durch Reduktion mit Magnesium	26
D. Săndulescu, Experimentelle Gaschromatographie	31
LABORATORIUM	
St. Bojin, Anlage zur neutronischen Analyse des Bors	35
F. Johan, Trennung und chromatographischer Nachweis der isomeren Toluidine in Anwesenheit von Nitro-*p*-toluidinen	38
E. Cățoiu, R. Bădoiu und V. Drăguț, Die Besitmmung der Verunreinigungen im Titanschwamm	41
KURZBERICHTE	
Al. Sauciuc und J. Sauciuc, Die spektrophotometrische Bestimmung des *N*(Pirollydinomethyl) Tetrazyklins	43
M. Sterescu und V. Pelloni, Die photometrische Bestimmung der Sparteine in Anwesenheit des Phenazetins, Koffeins und Aspyrins	43
Al. Sauciuc und J. Sauciuc, Eine Methode zur Bestimmung des Streptomycins in Nährflüssigkeiten	44
M. Sterescu, N. Keim und M. Popa, Anwendung der Chromatographie in Zellstoffkolonnen für analytische und preparative Zwecke	44
ARBEITSSCHUTZ	
N. Dumitrescu und Z. Ionescu, Der Nachweis von toxischen Substanzen in der Atmosphäre der Arbeitsräume	45
CHRONIK	48
DOKUMENTIERUNG	50
PATENTE	53
TECHNISCHE KURZREFERATE	54
BUCHBESPRECHUNGEN	56
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	60

P. Potop, L. Cristescu und E. Prundeanu : **Betrachtungen über das Vermeiden der Agglomerierung von Kaliumsalzkristallen.**

Es wurden Laborversuche über den Einfluss verschiedener Zusätze sowohl während des Kristallisierungsprozesses als auch zu den Fertigkristallen zwecks Erzeugung von nichtagglomerierten Kristallen angestellt. Die Grösse und Form der gewonnenen Kaliumchloridkristalle sind angegehen.

D.K. 546.321.2
Rev. Chim. 12, 1, p. 3

R. Teodorescu : **Die Herstellung des Komplexes $CaF_2.BF_3$.**

Der Artikel befasst sicht mit der Herstellung des Komplexes $CaF_2.BF_3$ der als BF_3 — Quelle zum Füllen der Neutronenzähler dient. Ausserdem wurde auch die Herstellung der Rohstoffe für die Zwischenphasen studiert und zwar von : Kaliumtetrafluoborat KBF_4, Boranhydrid B_2O_3, Bortrifluorid-Aetherat $(C_2H_5)_2O.BF_3$ und Calciumfluorid.

D.K. 546.411.61:546.27.161-86
Rev. Chim. 12, 1, p. 17

J. Herşcovici, E. Meroiu und E. Corlăteanu : **Die Oxydation der Xylole.**

Es werden einige Aspekte der Luftoxydation von Xylolen in Gegenwart von Katalysatoren auf Grund von mit Halogenverbindungen aktivierten Salzen der Übergangsmetalle untersucht. Die Mangansalze in Gegenwart von organischen oder anorganischen Bromverbindungen zeigten eine maximale Wirksamkeit und ermöglichten die Einphasenherstellung der betreffenden Phtalsäueren.

D.K. 547.534.2:547.584
Rev. Chim. 12, 1, p. 22

R. Bădoiu, G. Geller und E. Cățoiu : **Die Gewinnung von Titanschwamm durch Reduktion mit Magnesium.**

Es wird ein Verfahren und eine Anlage zur Gewinnung von Titanschwamm durch Reduktion von $TiCl_4$ mit Magnesium bei Temperaturen von 850—950°C in einer Atmosphäre hochreinen Argons beschrieben. Die Ausbeute und der Reinheitsgrad des erhaltenen Titanschwamms sind mit den Literaturangaben verglichen.

D.K. 546.821
Rev. Chim. 12, 1, p. 26

SOMMAIRE

	Pag.
* * *, L'éfficacité de la recherche techniquo-scientifique.	1
P. Potop, L. Cristescu et E. Prundeanu, Considérations sur la non agglomération des cristaux de sels potassiques	3
E. Ionescu, M. Man et E. Tomescu, Maturation rapide du superphosphate	10
R. Teodorescu, Préparation du complèxe $CaF_2.BF_3$	17
J. Herşcovici, E. Meroiu et E. Corlăteanu, L'oxydation des xyloles	22
R. Bădoiu, G. Geller et E. Căţoiu, Obtention de l'éponge de titane par réduction magnésiothermique	25
D. Săndulescu, Chromatographie experimentelle de gaz	31
LABORATOIRE	
St. Bojin, Installation pour l'analyse par neutrons du bore	35
F. Johan, Séparation et identification chromatographique des toluidines isomères en présence des nitro-*p*-toluidines	38
E. Căţoiu, R. Bădoiu et V. Drăguţ, Détermination des impuretés dans l'éponge de titane	41
BREVES COMMUNICATIONS	
Al. Sauciuc et J. Sauciuc, Détermination spéctrophotométrique de la *N*-(pyrrolidinométhyle) tétracycline	43
M. Sterescu et V. Pelloni, Détermination photométrique de la spartéine en présence de la phénacétine, de la caféine et de l'aspyrine	43
Al. Sauciuc et J. Sauciuc, Méthode pour le dosage de la streptomycine dans les liquides de culture	44
M. Sterescu, N. Keim et M. Popa, Applications de la chromatographie sur colonnes de cellulose, dans des buts analytiques et préparatifs.	44
PROTECTION DU TRAVAIL	
N. Dumitrescu et Z. Ionescu, Détection des substances toxiques dans l'atmosphère des lieux de travail	45
CHRONIQUE	48
DOCUMENTATION	50
BRÊVETS	53
NOTES TECHNIQUES	54
COMPTES-RENDUS	56
INDEXES TECHNIQUES ET ÉCONOMIQUES	60

P. Potop, L. Cristescu et E. Prundeanu : **Considérations sur la non-agglomération des cristaux de sels potassiques.**

On a étudié, en laboratoire, l'influence des divers additifs tant dans le processus de cristallisation qu'aux cristaux formés, en vue d'obtenir des cristaux non-agglomérés, en indiquant les dimensions et la forme des cristaux de chlorure de potassium obtenus.

C.D. 546.321.2
Rev. Chim. 12, 1, p. 3

R. Teodorescu : **Préparation du complèxe $CaF_2.BF_3$.**

L'ouvrage s'occupe de la préparation du complèxe $CaF_2.BF_3$ qui sert comme source de BF_3 pour les compteurs à détecter les neutrons. En déhors de la préparation du complèxe, on a étudié aussi la préparation des matières premières pour les phases intermédiaires : le tétrafluoborate de potassium — KBF_4, l'anhydride borique — B_2O_3, l'éthérate du trifluorure de bore — $(C_2H_5)_2O.BF_3$ et le fluorure de calcium — CaF_2.

C.D. 546.411.61:546.27.161-86
Rev. Chim. 12, 1, p. 17

J. Herşcovici, E. Meroiu et E. Corlăteanu : **L'oxydation des xyloles.**

On examine quelques aspects de l'oxydation à l'air en phase liquide des xyloles, en présence des catalyseurs à base des sels des métaux de transition, activés par des composés halogénés. Les sels de mangane en présence des composés organiques ou inorganiques du brome assurent un activité maximale, permettant l'obtention des acides phtaliques respectifs en une seule phase.

C.D. 547.534.2:547.584
Rev. Chim. 12, 1, p. 22

R. Bădoiu, G. Geller et E. Căţoiu : **Obtention de l'éponge de titane par réduction magnésiothermique.**

On presente un procédé et une installation pour l'obtention de l'éponge de titane par réduction du $TiCl_4$ à l'aide du magnésium en atmosphère d'argon purifié à 850—950°C.

La pureté et le rendement sont comaparables à ceux indiqués dans la littérature de spécialité.

C.D. 546.821
Rev. Chim. 12, 1, p. 26

CONTENTS

	Pag.
* * *, Efficiency of technical-scientific research	1
P. Potop, L. Cristescu and E. Prundeanu, Considerations on the non-agglomeration of potassium salt crystals	3
E. Ionescu, M. Man and E. Tomescu, The rapid maturation of superphosphate	10
R. Teodorescu, The obtention of the complex $CaF_2.BF_3$	17
J. Herşcovici, E. Meroiu and E. Corlăteanu, The oxidation of xylenes.	22
R. Bădoiu, G. Geller and E. Căţoiu, The obtention of titanium sponge by reduction with magnesium	26
D. Săndulescu, Experimental gaseous chromatography	31
LABORATORY	
Şt. Bojin, An apparatus for the neutronic analysis of boron.	35
F. Johan, The chromatographic separation and identification of isomer toluidines in the presence of nitro-*p*-toluidines	38
E. Căţoiu, R. Bădoiu and V. Drăguţ, The determination of impurities in titanium sponge	41
BRIEF REPORTS	
Al. Sauciuc and J. Sauciuc, The spectrophotometric determination of *N*-(pyrrholidino-methyl)-tetracycline	43
M. Sterescu and V. Pelloni, The photometric determination of sparteine in the presence of phenacetine, coffeine and aspyrine	43
Al. Sauciuc and J. Sauciuc, A determination method for streptomycine in culture liquids	44
M. Sterescu, N. Keim and M. Popa, Application of the chromatography on cellulose columns for analytical and preparative purposes	44
WORK PROTECTION	
N. Dumitrescu and Z. Ionescu, The detection of toxic substances in the atmosphere of working places	45
CHRONICAL	48
DOCUMENTATION	50
PATENTS	53
TECHNICAL NOTICES	54
BOOK REVIEWS	56
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	60

P. Potop, L. Cristescu and E. Prundeanu : **Considerations on the nonagglomeration of potassium salt crystals.**

A laboratory study was carried out on the influence of various admixtures in the crystallisation process, as well as to the formed crystals in view of the obtention of nonagglomerable crystals. The size and shape of the potassium chloride crystals are indicated.

D.C. 546.321.2
Rev. Chim. 12, 1, p. 3

R. Teodorescu : **The obtention of the complex $CaF_2.BF_3$.**

The article describes the preparation of the complex $CaF_2.BF_3$ which is used as a source of BF_3 for the filling of counters for neutrone detection. The author also studied the preparation of the raw materials for the intermediate steps : potassium tetrafluoborate KBF_4, boronanhydride B_2O_3, boron trifluoride etherate — $(C_2H_5)_2O.BF_3$ and calcium fluoride — CaF_2.

D.C. 546.411.61:546.27.161-86
Rev. Chim. 12, 1, p. 17

J. Herşcovici, E. Meroiu and E. Corlăteanu : **The oxidation of xylenes.**

Some aspects of the liquid phase oxidation of xylenes with air in the presence of catalysts from transition metal salts activated with halogen compounds are presented in the article. Manganic salts in the presence of organic or inorganic bromine compounds showed the maximum efficiency allowing the single step obtention of the corresponding phtalic acids.

D.C. 547.534.2:547.584
Rev. Chim. 12, 1, p. 22

R. Bădoiu, G. Geller and E. Căţoiu : **The obtention of titanium sponge by reduction with magnesium.**

The authors studied the obtention of titanium sponge by the reduction of $TiCl_4$ with Mg at 850—950°C in purified argon atmosphere.

The yield of the process, as well as the purity of the titanium sponge are comparable to those indicated by literature data.

D.C. 546.821
Rev. Chim. 12, 1, p. 26

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 1 Ianuarie 1961

EFICIENŢA CERCETĂRII TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

În anii care au trecut de la eliberarea ţării noastre industria chimică s-a dezvoltat într-un ritm susţinut. În anul 1960, producţia industriei chimice a depăşit de 11 ori nivelul atins în anul 1948. Prin alocarea unor fonduri de investiţii de circa 20 miliarde lei, această producţie va creşte de 3,3 ori în cursul realizării planului de şase ani, iar pînă în anul 1975 va spori de 13—14 ori, atingînd producţia pe locuitor a ţărilor avansate. În totalul producţiei industriale, ponderea industriei chimice va creşte de la peste 7% în 1959, la peste 16% în anul 1975.

Construcţia marilor combinate chimice se bazează pe ultimele cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii mondiale. Noile ramuri ale industriei chimice realizează produse de sinteză care valorifică în cel mai înalt mod resursele naturale ale ţării: fire şi fibre sintetice, cauciuc sintetic, materiale plastice, medicamente, coloranţi, antidăunători, detergenţi, solvenţi şi produse auxiliare sintetice.

Valorificarea intensivă a resurselor naturale ale ţării este principiul conducător şi în cadrul industriei chimice de bază: în producţia acidului sulfuric, amoniacului, îngrăşămintelor chimice, produselor clorosodice, celulozei, semicelulozei şi hîrtiei. Un rol important în producţia industrială chimică îl are valorificarea minereurilor complexe şi cuprifere, în scopul acoperirii nevoilor de plumb, zinc, cupru, a rezervelor de bauxită — în combinatul pentru producerea aluminiului — şi a rocilor şi minereurilor utile. Din punct de vedere al gamei sortimentelor produselor chimice, ţara noastră va atinge nivelul ţărilor celor mai dezvoltate din lume.

Sarcinile trasate de Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn pentru dezvoltarea bazelor tehnico-materiale ale socialismului prevăd realizarea în perioada 1960—1965 a unui ritm de industrializare socialistă a ţării care impune intensificarea introducerii tehnicii noi. Hotărîrea Comitetului Central al P.M.R. şi a Consiliului de Miniştri al R.P.R. cu privire la ridicarea nivelului tehnic al producţiei indică în mod concret căile pentru realizarea acestei sarcini. La introducerea şi dezvoltarea tehnicii noi o contribuţie esenţială revine activităţii de cercetare tehnico-ştiinţifice desfăşurată în întreprinderi şi în institutele de cercetări. Datorită condiţiilor create de regimul democrat popular, cercetarea ştiinţifică are în ţara noastră o bază materială din ce în ce mai largă. Numai în ultimii 10 ani a fost alocată din bugetul statului, pentru cercetări ştiinţifice, suma de 6 miliarde lei.

Ritmul dezvoltării industriei chimice în şesenal impune un ritm creator cercetării tehnico-ştiinţifice în domeniul chimiei. Construirea noilor unităţi este legată de asigurarea nivelului tehnic superior al proceselor tehnologice şi al utilajelor; cercetătorii sînt aceia care trebuie să realizeze fazele pregătitoare proiectării — lucrările de cercetare în faza de laborator şi pilot. Cercetarea trebuie să cuprindă atît procesul tehnologic, cît şi soluţia constructivă a utilajelor de bază.

Prin studiile preliminare efectuate în laborator, cercetarea se orientează spre soluţia cea mai corectă şi poate alege tehnologia care asigură randament maxim, un număr redus de operaţii, care reclamă o aparatură cît mai simplă stabilind deci linia de lucru care corespunde unui proces tehnologic la înalt nivel tehnic, atît ca soluţie de chimism de reacţie, cît şi ca economicitate. Studiul preliminar de laborator cuprinde documentarea completă a problemei, cercetările de orientare efectuate în laborator pe diferite căi şi calculele termodinamice comparative.

După studiul preliminar de laborator urmează cercetarea de laborator, care poate fi efectuată pe cel mult două căi paralele; aceasta cuprinde studiul cinetic şi studiul mecanismului de reacţie, stabilirea condiţiilor optime de reacţie în vederea obţinerii randamentului maxim. În cadrul cercetării de laborator se stabilesc pentru fiecare operaţie parametrii de proiectare, adică datele fizico-chimice necesare calculării utilajelor din instalaţia pilot. Finalitatea cercetării de laborator este întocmirea proiectului instalaţiei pilot. Înainte de încheierea lucrărilor de laborator se execută mai multe şarje, în condiţiile stabilite ca optime, realizîndu-se o cantitate mai mare de produs finit. Tot în cadrul lucrărilor de laborator se stabilesc metodele cele mai rapide de analiză pentru urmărirea corectă a procesului tehnologic — analize care se referă atît la produsul principal şi la produsele secundare, cît şi la stabilirea impurităţilor din produsul finit. Analiza chimică este o parte integrantă a cercetării; ea are un rol hotărîtor în cursul lucrărilor de cercetare şi la omologarea procesului tehnologic.

În instalaţiile pilot, centrul de greutate se deplasează de la verificarea schemei procesului tehnologic, spre verificarea utilajelor adecvate operaţiilor chimice atît ca tip de utilaj, cît şi ca materiale de construcţie. La început pilotul este dotat cu aparate de măsură, înregistratoare, care urmăresc variaţia în timp a parametrilor; treptat se aplică scheme de automatizare avansată. Ca bază se ia procesul tehnologic de laborator, verificîndu-se doar schimbările survenite la parametrii optimi pentru asigurarea randamentului optim şi a calităţii superioare a produsului finit. Formarea de noi colective pentru cercetarea în pilot este o greşeală capitală; lucrările trebuie continuate de către cercetătorii de laborator, ajutaţi de proiectanţii instalaţiei pilot. În esenţă, lucrările în instalaţiile pilot sînt lucrări de inginerie chimică; construcţia pilotului ca atare suferă în mod normal modificări repetate, deoarece trebuie să dea proiectantului instalaţiei industriale certitudinea că mărirea capacităţii de lucru nu va produce abateri de la procesul tehnologic stabilit, că

parametrii de proiectare sînt definitivi, că schema este corectă şi utilajele de bază sînt bine alese din toate punctele de vedere. Ideea că pilotul serveşte numai precizării tehnologiei şi odată construit trebuie pus în funcţiune, spre a se obţine produsul finit, poate compromite total scopul pilotului: proiectarea şi construirea corectă a instalaţiei industriale. Urmărind acest scop, faza pilot nu respectă adeseori întreaga schemă tehnologică, cercetarea concentrîndu-se numai asupra utilajelor de bază; aşa se întîmplă atunci cînd procesul industrial cuprinde mai multe linii de utilaje de bază, de exemplu o serie de autoclave de polimerizare. În asemenea cazuri, utilajul de bază trebuie dimensionat la mărimea industrială. Din punct de vedere economic, cu minimum de cheltuieli trebuie obţinut maximumul de certitudine la construirea instalaţiei industriale. Pilotul trebuie să dea soluţia definitivă la cel mai înalt nivel tehnic, atît pentru fiecare utilaj în parte cît şi pentru o avansată automatizare a procesului tehnologic.

Toate aceste cerinţe se referă atît la produsele cu tehnologii cunoscute, cît şi la produsele noi, descoperite în cadrul lucrărilor de cercetare. În toate cazurile se impune continuitatea în răspunderea asupra lucrărilor, care trebuie privite ca o suită, specialiştii care contribuie la rezolvarea tuturor fazelor neiiind despărţiţi prin bariere artificiale.

În cazurile cînd procesul tehnologic cuprinde o înşiruire de procese unitare — la medicamente, coloranţi, antidăunători — pilotarea are loc în instalaţii universale, ingineria chimică avînd rolul de a introduce în dotarea atelierului universal tipurile cele mai perfecţionate de utilaj.

În cadrul uzinelor construite pe baza instalaţiilor complexe importate, cercetarea tehnico-ştiinţifică trebuie orientată în două direcţii. Dezvoltarea înlănţuită fiind caracteristică evoluţiei industriei chimice, fabricarea unui produs de bază impune fabricarea produselor auxiliare şi lărgirea sortimentelor de bază. Tematica de lucru a sectorului de cercetare trebuie să cuprindă deci din timp toate aspectele dezvoltării. În al doilea rînd, procesele tipice sînt mereu îmbunătăţite. Pe baza unei cercetări laborioase, produsele tehnologice consacrate — din industria sodei, amoniacului, superfosfatului — se îmbunătăţesc şi — uneori — se schimbă radical. Se impune de aceea existenţa unor laboratoare de specialitate care să îmbunătăţească permanent tehnologiile existente şi să caute noi căi de obţinere mai economică a produselor de bază şi valorificare cît mai deplină a subproduselor.

Îmbunătăţirea tehnologiilor existente constituie o sarcină a laboratoarelor uzinale, în colaborare cu institutele de cercetări departamentale; găsirea unor tehnologii superioare este preocuparea de bază a institutelor departamentale, în colaborare cu laboratoarele din cadrul catedrelor universitare şi cu Academia R.P.R.

Sarcina cu privire la ridicarea nivelului tehnic al producţiei comportă cercetări de perspectivă şi o preocupare permanentă pentru găsirea unor noi soluţii tehnologice. De exemplu, în momentul cînd începe construirea unui combinat pentru producţia aluminiului trebuie format şi un laborator de cercetări asupra aluminiului, care în momentul intrării combinatului în funcţiune să fie suficient de matur pentru a interveni operativ în orice problemă; acest laborator trebuie să-şi pună încă de la înfiinţare problema schimbării procesului tehnologic pe baza căruia se construieşte noua uzină. Numai în acest caz mărirea capacităţii de producţie în anii următori ne va găsi pregătiţi pentru introducerea celui mai avansat nivel tehnic în momentul dat. Cercetarea tehnico-ştiinţifică trebuie să se axeze pe nevoile concrete ale industriei şi să pregătească perspectivele de dezvoltare a ceea ce există, a ceea ce se construieşte şi a ceea ce se va construi.

Cercetarea ştiinţifică trebuie astfel proporţionată încît să fie cuprinsă în limite de eficacitate economică. Eficacitatea cercetării este determinată de tematica de cercetare, de calitatea cercetării şi de eficacitatea rezultatului final. Problema tematicii de cercetare a fost elucidată; calitatea cercetării este strîns legată de specializare şi de metodele de lucru utilizate. Nivelul ştiinţific al cercetărilor, dotarea laboratoarelor cu cea mai perfecţionată instrumentaţie şi aparataj, modul complex de rezolvare a problemelor, cuprinzînd justa utilizare a ingineriei chimice, imprimă nota de înaltă calitate a cercetării. Finalitatea industrială imprimă, la rîndul său, nota de eficacitate economică.

Cercetarea este un pivot de progres tehnic. Care este însă efortul material necesar cercetării şi cum se justifică acest efort? Problema principală este utilizarea eficace a sumelor cheltuite din bugetul de stat, pentru activitatea de cercetare ştiinţifică în întreprinderi şi în institute de cercetări. Unii autori se bazează pe cifre comparative; în diferite ţări, pentru cercetări considerate global, se alocă din venitul naţional 0,61—2,74%, iar pentru chimie circa 5% din beneficiu şi uneori 2—3% din producţia marfă. Aceste cifre nu sînt concludente şi exprimă doar indirect nivelul mai mult sau mai puţin avansat al industriei chimice din ţările respective. Pentru stabilirea unui indicator comparativ pentru calculul concret al eficacităţii economice a cercetării a fost formulat şi următorul raţionament: se consideră ipoteza achiziţionării prin import a tehnologiei, licenţa fiind calculată la 5% din valoarea producţiei pe trei ani. Suma costurilor lucrărilor de cercetare, împărţită la valoarea licenţei şi înmulţită cu 100, ar reprezenta indicele de licenţă în cercetare şi indicatorul de limită de achiziţie.

Acest calcul, propus şi analizat în condiţiile concrete din R.P.P., nu prezintă însă o imagine corectă a eficienţei economice — valoarea investiţiei, care trebuie să tindă spre o micşorare, nepărticipînd la acest calcul. Dacă antecalculul utilizat la proiectare ar fi extins şi asupra cercetării — cercetarea fiind considerată ca fază premergătoare proiectării — se poate obţine un indicator limită de efort maxim pentru cercetare. Astfel, procentul diferenţiat de 3—10% din valoarea de investiţie a unităţii industriale poate fi considerat ca reprezentînd limita de fonduri care pot fi alocate pentru cercetare. Acest indicator de limită de efort de cercetare, corelat cu indicatorul de limită de achiziţie, poate apropia mai corect de realitate analiza de eficacitate economică a cercetării; pe baza unui grafic complex poate fi chiar delimitată durata cercetării.

Considerînd cercetarea ca o fază a investiţiei, o parte din fondul de timp al activităţii de cercetare poate fi degrevat de o imediată finalitate, în scopul pregătirii dezvoltării nivelului tehnic al producţiei cu lucrări originale. Astfel, va exista în acelaşi timp posibilitatea de a situa cercetarea mult înaintea proiectării, eliberînd-o din postura de anexă a acesteia. Rezolvarea cîtorva probleme de proporţii industriale poate justifica pe deplin amploarea unor cercetări de specialitate, tot aşa cum lipsa unor direcţii precise în construirea, lărgirea sortimentelor şi modernizarea uzinelor chimice poate indica deficienţele de bază existente în activitatea unor institute de cercetări departamentale.

CONSIDERAŢII ASUPRA NEAGLOMERĂRII CRISTALELOR DE SĂRURI POTASICE

Ing. P. Potop, ing. Laurenţia Cristescu şi chim. Ecaterina Prundeanu

Satisfacerea necesarului de îngrăşăminte chimice pentru agricultură în lumina dezvoltării producţiei agricole stabilită la Congresul al III-lea al P.M.R. implică dezvoltarea unei industrii de săruri potasice care să prelucreze minereul potasic.

Sărurile de potasiu cu un conţinut de peste 90% KCl pot fi obţinute atît prin procedee fizico-mecanice (în special flotaţia selectivă) cît şi prin dizolvare selectivă la cald şi cristalizare ulterioară prin răcire. Pentru obţinerea unor randamente ridicate şi concentraţii superioare în KCl se practică, în general, metodele combinate, din care rezultă o sare flotată cu 90—95% KCl şi săruri cristalizate din soluţiile din circuit [1].

În tehnologia actuală de fabricaţie utilizată pe plan internaţional la fluxul de prelucrare a minereului potasic prin flotaţie se cuplează o instalaţie de cristalizare bazată pe sistemul răcirii prin vid, care asigură pe de o parte desfăşurarea izotermă a procesului, iar pe de altă parte asigură o concentraţie constantă a soluţiei în săruri, randamentele de fabricaţie fiind astfel mai mari [1].

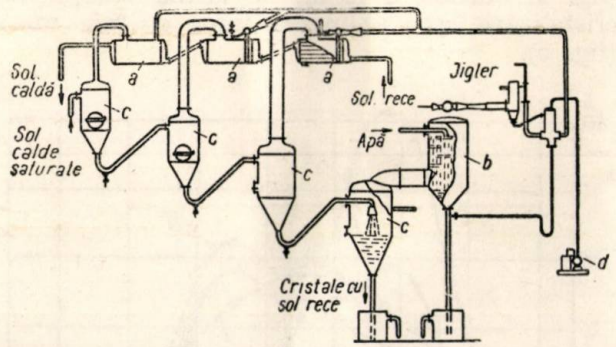


Fig. 1. Instalaţie de răcire cu vid, în patru trepte: *a* – condensator de suprafaţă; *b* – condensator cu amestec; *c* – evaporator; *d* – pompa de vid.

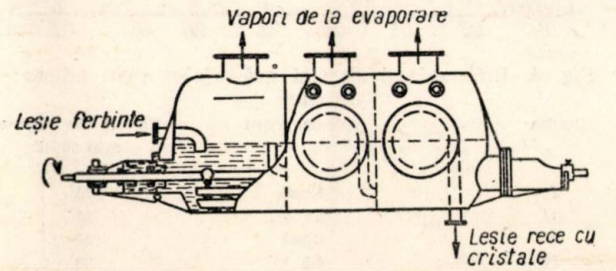


Fig. 2. Evaporator-cristalizator cu vid, în trei trepte.

Pentru asigurarea unei viteze convenabile de răcire, instalaţiile de răcire sînt construite în mai multe trepte, aparatele fiind cu sau fără agitare, de tipul celor redate în fig. 1 şi fig. 2 [2, 3, 4].

În procesul de obţinere a KCl prin cristalizare, un loc important îl ocupă condiţiile pentru realizarea unor cristale uniforme ca mărime şi neaglomerabile, care să poată fi depozitate în bune condiţiuni şi apoi răspîndite pe terenurile agricole. Aglomerarea sărurilor de potasiu la depozitare în grămezi sau în saci face uneori imposibilă utilizarea lor sau aceasta se face neraţional şi cu pierderi mari [6].

La păstrare, aglomerarea KCl este favorizată de umiditatea atmosferică şi de mărimea particulelor. Odată cu creşterea temperaturii, datorită faptului că solubilitatea clorurii de potasiu creşte, prin absorbţia umidităţii atmosferice, se formează pe suprafaţa cristalelor soluţii saturate. Prin răcire ulterioară acestea depun cristale foarte mici, care cimentează cristalele mari, formînd un bloc aglomerat. Cristalele cu aceeaşi dimensiune se aglomerează în general mai greu, datorită absenţei pulberilor care umplu golurile dintre cristale [4, 5]. Pentru evitarea aglomerării este necesară în primul rînd obţinerea cristalelor de dimensiuni uniforme şi cît mai mari; în al doilea rînd, trebuie eliminată posibilitatea absorbţiei umidităţii atmosferice [6].

Cristalele obţinute prin procesul cristalizării pot avea dimensiuni diferite; de aceea, în instalaţiile industriale actuale, cristalele sînt sortate, cele mici şi praful rezultat fiind dizolvate în soluţia ce intră la cristalizare [7, 8]. Metodele mai moderne influenţează procesul cristalizării, determinînd obţinerea directă a unor cristale mari, uniforme, lipsite de praf, care, uscate ulterior în condiţii adecvate, îndeplinesc cerinţele unei bune depozitări.

Factorii care influenţează cristalizarea sînt: starea de suprasaturaţie a soluţiei, viteza de agitare, viteza de răcire şi existenţa în soluţie a diferitelor substanţe cu acţiune înhibitoare sau acceleratoare a cristalizării. Viteza de răcire şi agitaţia soluţiei, care asigură omogenitatea în toate punctele, sînt factori principali în determinarea mărimii cristalelor [9]. Vitezele mici de agitare asigură formarea unor cristale mari; datorită neomogenităţii create în masa soluţiei, aceste cristale au însă mărimi diferite; vitezele de răcire mari (indiferent de agitaţie) permit formarea unui număr mare de germeni de cristalizare, obţinîndu-se cristale fine şi mai omogene. Din fig. 3, în care se arată dependenţa mărimii şi numărului de cristale de viteza de agitaţie şi viteza de răcire, se constată că vitezele de răcire mari (răcirea cu 55°C în 5 min) asigură, atît la o agitare puternică cît şi la una slabă, formarea

de cristale selecţionate într-un interval mai redus de mărime. La o agitaţie puternică şi o viteză mare de răcire predomină în proporţie de 40% cristalele cu dimensiuni de 0,2—0,3 mm, diferenţa maximă între diametre fiind de

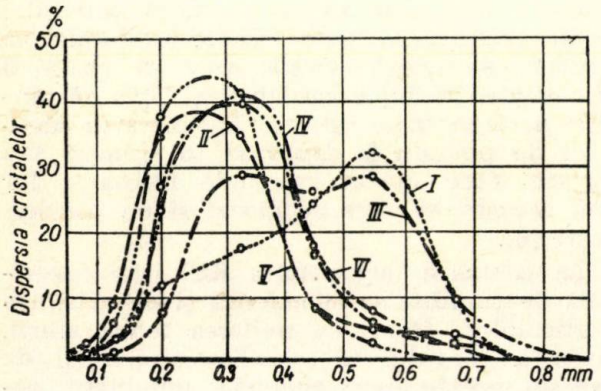


Fig. 3. Dependenţa dispersiei şi mărimii cristalelor de viteza de agitare şi viteza de răcire :

Curba	agitaţia	Viteza de răcire min/55°C	Diferenţa diametrelor maxime ale grăunţelor
I	puternică	30	~ +0,3 mm
II	f. înceată	30	
III	puternică	15	~ +0,2 mm
IV	f. înceată	15	
V	puternică	5	~ −0,05 mm
VI	f. înceată	5	

0,005 mm ; la o viteză mică de răcire, diferenţa maximă între diametrele cristalelor este de 0,3 mm, datorită neomogenităţii acestora [9]. Pentru formarea cristalelor mari şi omogene, vitezele de răcire şi agitaţie a masei nu sînt deci suficiente ca factori determinanţi, ele neputînd asigura formarea selectivă de cristale într-un interval strîns de mărime. Viteza de creştere a cristalelor (şi dimensiunile lor maxime) este determinată nu numai de numărul de germeni de cristalizare, ci şi de adsorbţia pe suprafaţa cristalelor a unor impurităţi din soluţie. Adsorbţia impurităţilor pe punctele active ale suprafeţei cristalelor încetineşte creşterea lor ulterioară, dimensiunile maxime fiind astfel limitate. Uneori adsorbţia are un caracter selectiv, impuritatea adsorbindu-se numai pe anumite suprafeţe, ceea ce provoacă schimbarea pronunţată a formei cristalului [10].

Formarea cristalelor mari poate fi împiedicată de prezenţa în soluţie a substanţelor străine care acţionează ca dizolvatoare ale cristalelor formate, deplasînd punctul de apariţie a cristalelor în funcţie de răcirea soluţiei. Acţiunea substanţelor străine depinde de suprafaţa lor, de gradul de dispersie în soluţie şi de proprietăţile lor fizico-chimice. Astfel, Wolmer a arătat influenţa $BaSO_4$ şi PbS, care grăbesc cristalizarea KCl dintr-o soluţie saturată. Prezenţa în soluţie a unor cristale izomorfe, însă cu altă structură chimică, favorizează cristalizarea chiar în cazul în care soluţia nu este suprasaturată [9].

Nămolul argilos este una dintre substanţele străine care apar frecvent în soluţiile de KCl obţinute în instalaţiile industriale ; fineţea sa destul de avansată îl face să acţioneze ca un bun dizolvator de cristale. Din lucrările dr. Autenrieth se constată că nămolul argilos are o acţiune specific dizolvatoare cu efect de germinare, în special la viteze mari de răcire, efect care se micşorează la viteze mai mici de răcire (fig. 4). Acţiunea datorită fineţii înaintate poate fi înlăturată prin adăugarea unor substanţe floculante, printre care sarea alcalină a acidului oleic sulfonat sau clorhidratul de stearilamină [9].

Adaosurile de cristale formate, care acţionează în soluţia suprasaturată ca centri de cristalizare cu anumită mărime, favorizează obţinerea unor cristale mari. În procesul de cristalizare prin însămînţare pot apărea însă şi cristale mici, în funcţie de omogenizarea soluţiei şi de viteza de răcire. Cristalele adăugate nu trebuie să fie mai mici decît cele pe care dorim să le obţinem. Acţiunea cristalizării prin însămînţare este atît de puternică încît inhibă acţiunea germinativă a şlamului (fig. 4, curbele *1* şi *2*), deplasînd reacţia de cristalizare spre obţinerea unor cristale mari (fig. 5).

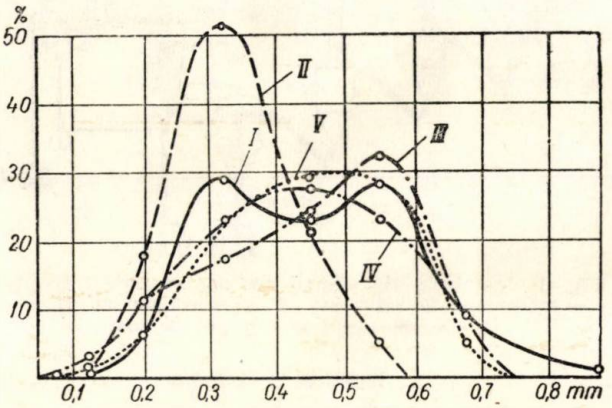


Fig. 4. Influenţa dispersiei grăunţelor prin adaos de şlam :

Curba	Adaos şlam	Viteza de răcire min/55°C
I	lipsă	15
II	0,5 g/l	15
III	lipsă	30
IV	0,5 g/l	30
V	0,5 g/l	30

În scopul înlăturării cauzelor care pot determina apariţia cristalelor mici, în soluţie pot fi adăugate substanţe inhibitoare, al căror rol este de a micşora viteza de cristalizare, favorizînd formarea cristalelor mari şi dizolvarea

celor mici. Astfel de substanţe inhibitoare, menţionate în literatura de specialitate, sînt : clorura de plumb, ferocianura de potasiu şi clorhidratul de stearilamină [9, 11].

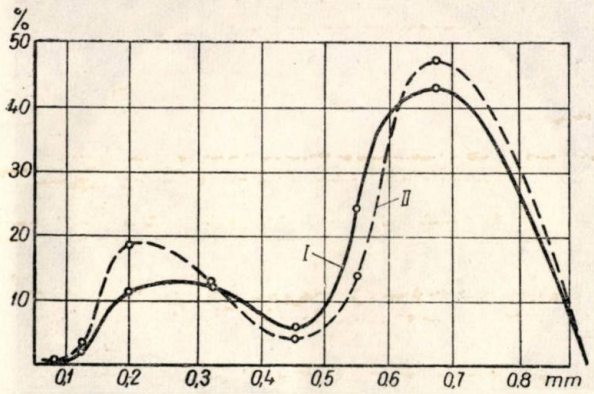


Fig. 5. Anihilarea efectului de germinare al noroiului prin adaos de cristale la o viteză de răcire de 15 min/55°C.

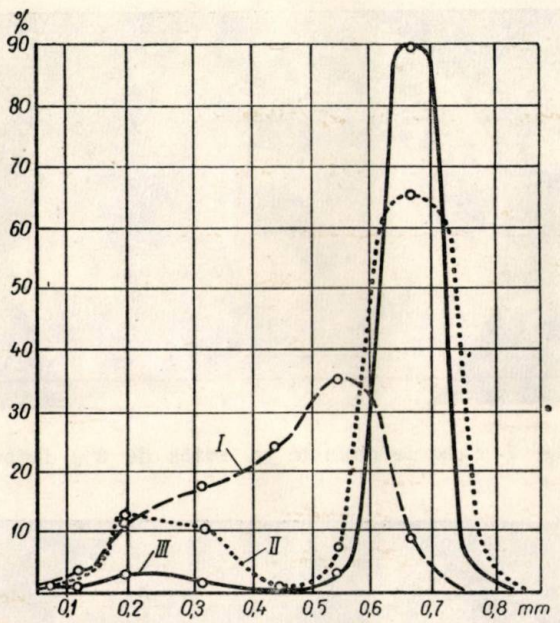


Fig. 6. Dispersia particulelor la cristalizare în prezenţa $PbCl_2$ în combinaţie cu adaos de cristale de însămînţare la o viteză de răcire de 30 min/55°C :
Curba *I* — fără $PbCl_2$ şi fără adaos de cristale.
Curba *II* — fără $PbCl_2$ şi cu 50% cristale 0,5—0,6 mm.
Curba *III* — 0,1 g/l $PbCl_2$ şi 50% cristale cubice 0,5—0,6 mm.

În fig. 6 sînt redate curbele cu procentele de cristale de diferite mărimi formate dintr-o soluţie de KCl, în cazul cristalizării conduse cu şi fără adaos de inhibitori ; poate fi constatată influenţa pozitivă, însă nu completă, a însămînţării, şi acţiunea specifică de creştere a cristalelor pe care o conferă inhibitorul, alături de cristalele însămînţate [9].

Lucrările apărute menţionează şi posibilitatea evitării aglomerării cristalelor prin pudrarea acestora cu diferite substanţe care, acoperind suprafaţa cristalelor cu un strat foarte fin, împiedică absorbţia de umiditate [12, 13]. Pentru ca pudrarea cristalelor să fie făcută în bune condiţii şi acţiunea acestor ingredienţi să fie cît mai eficace, se cer anumite condiţii :

— cristalele pudrate să fie cît mai uniforme şi să nu conţină pulberi cristaline ;

— ingredienţii adăugaţi pentru pudrare să fie cît mai fini ;

— ingredientul să nu facă schimb de ioni cu cristalele ;

— ingredientul să nu fie solubil în umiditatea absorbită.

Atît în străinătate cît şi în ţara noastră se tinde spre trecerea îngrăşămintelor praf în granule cu dimensiuni convenabile [14], care prezintă dublul avantaj că pot fi repartizate uniform pe sol odată cu grăunţele, permiţînd şi trecerea treptată a substanţei asimilabile din îngrăşămînt în sol ; acţiunea îngrăşămîntului este menţinută astfel o perioadă mai îndelungată, asigurînd concentraţia optimă de îngrăşămînt în sol chiar în apropierea grăunţelor. Pe de altă parte, prin forma lor sferică, granulele se aglomerează mai greu, contactul între suprafeţe fiind mai mic decît în cazul cristalelor cu suprafeţe plane.

Lucrări experimentale

În cadrul lucrărilor pentru asigurarea unei producţii indigene de săruri potasice au fost studiate şi experimentate următoarele metode pentru obţinerea unor cristale neaglomerabile :

1) obţinerea de cristale mari în procesul cristalizării în vid ;

2) acoperirea suprafeţei cristalelor cu o peliculă de praf de material inert ;

3) granularea pulberilor cristaline de KCl rezultate ca deşeu din sortarea cristalelor uscate.

1. După cum s-a arătat anterior, mărimea cristalelor obţinute în procesul cristalizării poate fi influenţată (la o viteză convenabilă de răcire şi o agitaţie corespunzătoare), de prezenţa în soluţie a substanţelor străine, în special a celor cu acţiune inhibitoare a procesului de germinare. Mărirea cristalelor prin însămînţare a fost considerată greoaie, rezultatele obţinute nefiind constante în decursul funcţionării instalaţiei de evaporare-cristalizare. Influenţa substanţelor inhibitoare asupra măririi vitezei de creştere a cristalelor fiind puternică, au fost utilizate diverse substanţe care au fost adăugate în soluţia saturată în KCl şi NaCl la temperatura de 90°C. Soluţia a fost răcită treptat, cu o viteză de 75°C în 30 min, sub o agitare mecanică cu un agitator de sticlă de laborator cu 220 rot/min. Cristalele separate au fost filtrate şi uscate pe

hîrtie de filtru şi ulterior în etuvă, la 105°C, pentru ca aglomerarea la uscare să fie evitată.

Adaosurile folosite ca inhibitori la cristalizare au fost :

Diatomit de 10—40 μ în proporţie de	3% faţă de KCl
Var ars pulbere	3% faţă de KCl
Silicat de sodiu sol. 30°Bé	1% faţă de KCl
Barbotină de lapte de var (exprimat în $Ca(OH)_2$	1% faţă de KCl
Idem ca apă de var	0,1% faţă de KCl
Ferocianură de potasiu	0 008—0,012% faţă de KCl
Clorură de plumb	0,002—0,003% faţă de KCl
Amestec de ferocianură de potasiu şi clorură de plumb	în aceleaşi proporţii
Acetat de octadecilamină	0,05—2% faţă de KCl.

Efectul obţinut asupra mărimii cristalelor a fost determinat prin urmărirea la microscop a dimensiunilor şi formei cristalelor, în comparaţie cu cristalele obţinute fără adaosuri. La cristalizarea fără adaos cristalele obţinute contin 14% cristale de 248 μ, 25% de 124 μ şi 50% de 81 μ, restul fiind pulbere foarte fină, sub 15 μ ; la toate cristalizările cu inhibitori (cu excepţia silicatului de sodiu, a cărui influenţă este negativă), toate cristalele obţinute au fost mai mari de 83 μ, cristalele cele mai mari avînd dimensiuni variabile şi anume 405 μ la adaosul de acetat de octadecilamină, 290 μ la adaosul de apă de var şi 85—150 μ la adaosul de lapte de var sau dolomit. Rezultate mai slabe au dat adaosurile de lapte de var (exces de $Ca(OH)_2$) şi diatomit. Din forma cristalelor obţinute (fig. 7—13) poate fi constatată influenţa accentuată a ferocianurii de potasiu, octadecilaminei şi clorurii de plumb faţă de cristalele obţinute fără adaos de inhibitori (fig. 7). Foarte important este modul cum acţionează aceşti inhibitori asupra vitezei de creştere a cristalelor. Astfel, pe cînd diatomitul (fig. 9) şi $Ca(OH)_2$ în exces (fig. 8) favorizează formarea cristalelor în formă de bastonaşe, prin activarea inegală a creşterii pe suprafeţe,

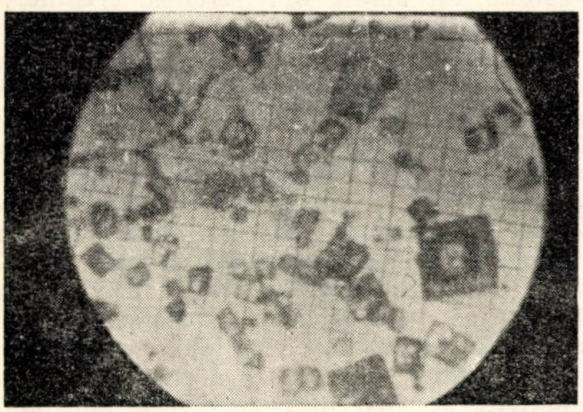


Fig. 7. Cristale obţinute fără adaos de inhibitori.

adaosul redus de $Ca(OH)_2$ ca apă de var permite creşterea uniformă pe toate suprafeţele (fig. 10) ; clorura de plumb activează mai mult creşterea cristalelor pe muchii, determinînd apariţia cristalelor în formă de cruce (fig. 11).

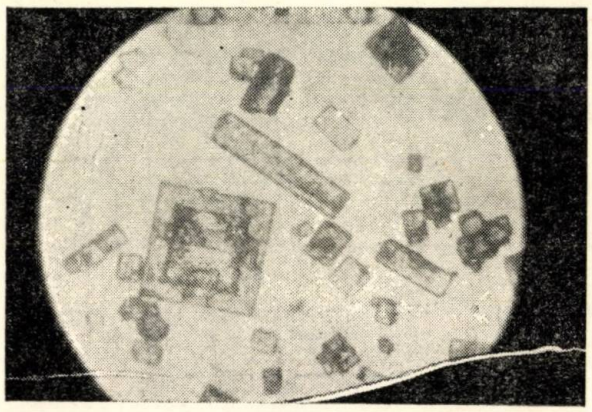


Fig. 8. Cristale obţinute cu adaos de 1% var.

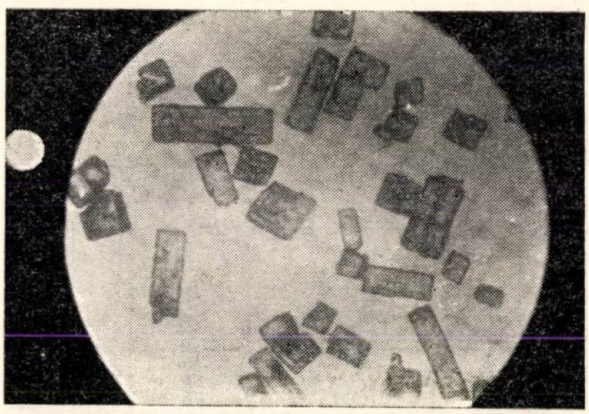


Fig. 9. Cristale obţinute cu adaos de 3% diatomit.

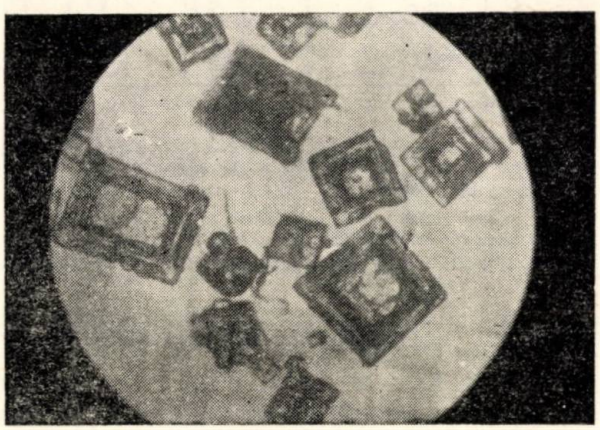


Fig. 10. Cristale obţinute cu adaos de apă de var.

O creştere uniformă a cristalelor a fost obţinută prin adaosul de ferocianură de potasiu sau octadecilamină (fig. 12) şi prin amestecul de ferocianură de potasiu cu clorură de plumb (fig. 13) (caz în care viteza de creştere la

suprafețele cristalelor este mai mare decît la muchii, datorită acțiunii mai puternice a ferocianurii de potasiu).

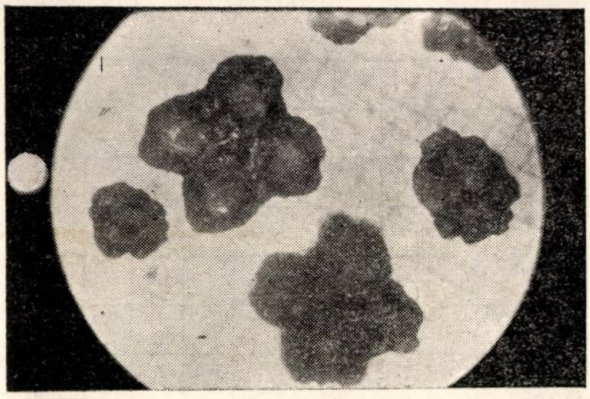


Fig. 11. Cristale obținute cu adaos de $PbCl_2$.

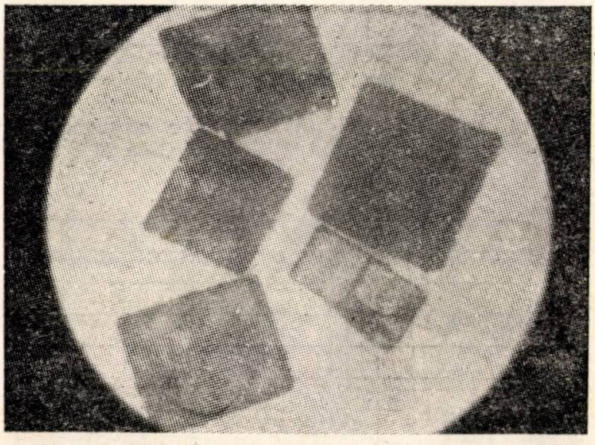


Fig. 12. Cristale obținute cu adaos de ferocianură de potasiu sau acetat de octadecilamină.

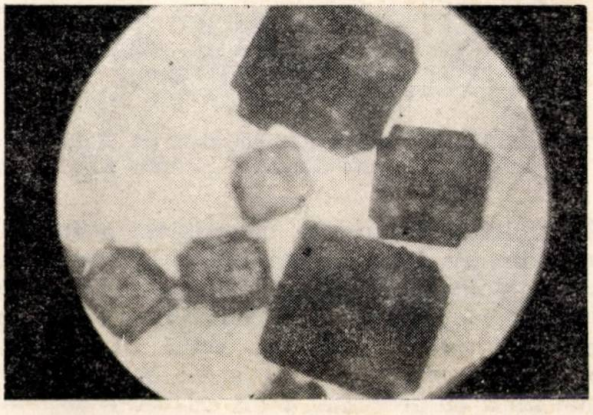


Fig. 13. Cristale obținute cu adaos de clorură de plumb și ferocianură de potasiu.

Adaosul de inhibitori prezintă dezavantajul că substanța adăugată impurifică clorura de potasiu, limitînd utilizările acesteia (în cazul adaosului de ferocianură de potasiu și clorură de plumb).

2. Pentru acoperirea suprafeței cristalelor cu un strat foarte fin de material inert față de KCl au fost utilizate diferite substanțe care, fie că au o activitate în procesul creșterii plantelor (ca microîngrășăminte) fie că, prin natura lor chimică, pot amenda terenurile pe care este aplicată sarea de potasiu. Pentru comparație a fost utilizată o clorură de potasiu cu 95% KCl, sub formă de cristale uscate de 0,2—0,5 mm, provenită dintr-o cristalizare anterioară, fără adaosuri. Substanțele utilizate ca adaosuri în proporție de 1% față de KCl au fost: oxidul de magneziu, carbonatul de magneziu, făina de oase, minereul de mangan, zgura de la fabricarea feromanganului, varul ars, carbonatul de calciu, diatomitul, dolomitul și ipsosul. Praful a fost adăugat în porțiuni mici într-un tambur, după care amestecul format a fost omogenizat timp de 2 ore în borcane cu bile de cauciuc, într-un aparat de agitare mecanică. Cristalele pudrate prin acest sistem au fost păstrate în medii cu diferite umidități relative ale aerului, în scopul determinării în timp a tendinței de aglomerare prin absorbție de apă.

Deoarece în procesul industrial de obținere a clorurii de potasiu prin flotație rezultă cristale de KCl la care a aderat agentul colector utilizat — octadecilamina — au fost utilizate la determinări atît cristale provenite din flotație cît și sare cristalizată, tratată cu o soluție de acetat de octadecilamină.

3. La sortarea cristalelor uscate, praful fin care poate produce aglomerarea sării se separă. Pentru a valorifica acest praf de clorură de potasiu cu dimensiuni sub 0,2 mm a fost utilizată metoda granulării, cunoscînd că particulele solide se pot uni prin forțele presiunii superficiale a lichidului de granulare. Pentru ca granulele obținute să fie mai rezistente, ele au fost rostogolite în talerul de granulare; prin acțiunea mecanică de rostogolire, particulele s-au tasat în interiorul granulei, eliminînd spre exterior lichidul de granulare în exces. Pentru granulare a fost utilizată o soluție saturată în KCl, care nu dizolvă cristalele fine și care, prin uscare, depune cristale foarte fine, care cimentează particulele, aglomerîndu-le.

Granularea a fost efectuată în laborator într-un granulator taler cu diametrul de 210 mm, adîncimea de 100 mm, înclinarea de 70° și 45 rot/min; pentru granulare a fost utilizat un adaos de 20% soluție saturată în KCl. Mărimea granulelor a variat cu înclinarea talerului și viteza de rotație, obținîndu-se granule mai mici cu cît înclinarea talerului este mai mică. Modul de introducere a lichidului de granulare a influențat mărimea

granulelor, lichidul pulverizat producînd granule mai mici. În decursul granulării nu s-a constatat o influenţă a mărimii cristalelor adăugate asupra mărimii granulelor. Adaosul de 25% silicat de sodiu în saramura saturată nu a influenţat formarea granulelor; în schimb, granulele formate absorb cu uşurinţă apa, umezindu-se.

Granulele formate au fost compacte şi rezistente (15 căderi de la 1 m), ele fiind uscate la 105°C, după care au fost utilizate la probele pentru absorbţia de umiditate.

Date obţinute la urmărirea aglomerării cristalelor

Datele cunoscute pînă în prezent nu permit stabilirea unei legături între higroscopicitatea unei sări şi gradul ei de aglomerare. În general, sărurile foarte higroscopice absorb umiditatea chiar dintr-o atmosferă cu o umiditate relativă obişnuită (50%), ajungînd pînă la dizolvarea completă (de exemplu clorura de calciu), sarea respectivă neputîndu-se usca niciodată prin întindere la aer. Factorul determinant în absorbţia umidităţii este punctul higroscopic al sării, care reprezintă procentul de umiditate relativă a aerului la care sarea nu pierde şi nu absoarbe apa. Adaosurile la cristalizare, pudrare sau granulare modifică din punct de vedere fizic suprafaţa cristalelor pe care aderă pelicula substanţei adăugate; aceasta determină ridicarea punctului higroscopic, posibilitatea aglomerării la umidităţi relative mai ridicate ale atmosferei fiind astfel eliminată.

Pentru determinarea absorbţiei de apă, probele de cristale au fost introduse în fiole şi păstrate în exsicatoare în care, prin metoda indicată de Ahumov [15], a fost creată o atmosferă cu o anumită umiditate relativă. (Metoda constă în folosirea unor soluţii de acid sulfuric de diverse concentraţii, cu tensiuni de vapori diferite, care creează la rîndul lor umidităţile relative redate în fig. 14). Absorbţia de apă a fost determinată la umidităţi relative de 50%, 70%, 80% şi 90%, ultima reprezentînd o atmosferă aproape saturată în vapori de apă.

Pentru determinarea cantităţii de apă absorbite probele au fost din timp în timp cîntărite, urmărindu-se totodată momentul în care cristalele se aglomerează.

Determinările au arătat că cristalele fără adaosuri, cristalele obţinute cu adaos de inhibitori şi cele pudrate, ca şi peletele, nu s-au aglomerat la păstrarea la o umiditate relativă de 50%, umiditatea absorbită fiind de 0—0,2%. De asemenea, probele nu s-au aglomerat nici la umiditatea relativă de 70%; pe cînd cristalele cu adaos de acetat de octadecilamină nu au absorbit apă după o perioadă de 60 zile, proba martor (fără adaos) s-a aglomerat după 10 zile. La o umiditate relativă de 80% începe diferenţierea în comportare (fig. 15); în acest caz, maximumul

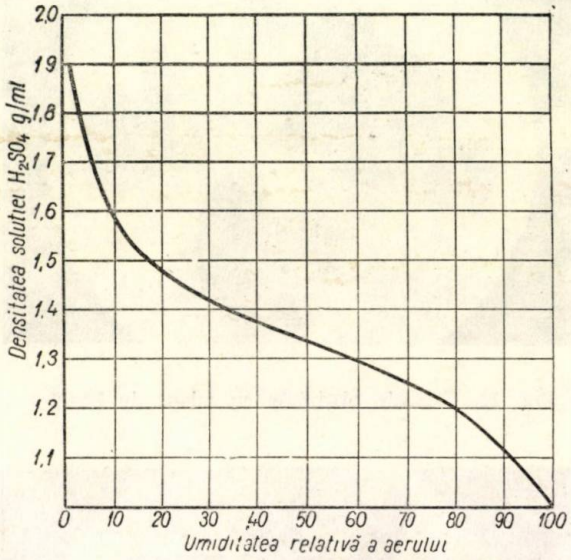


Fig. 14. Variaţia umidităţii relative cu concentraţia H_2SO_4, densitatea soluţiei H_2SO_4 şi H_2O la 20°C în g/ml.

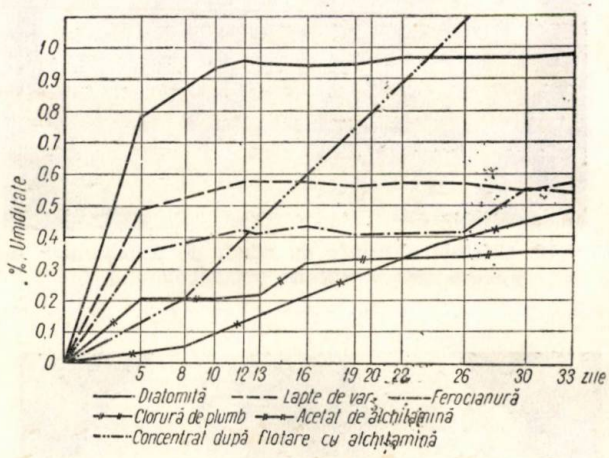


Fig. 15. Neaglomerarea KCl cu adaosuri de diferiţi inhibitori la cristalizare. Umiditate 80%.

de umiditate absorbită de cristale a fost de aproximativ 1%, iar cristalele fără adaosuri s-au aglomerat după 7 zile. La umiditatea de 90%, panta curbelor de absorbţie este mai mare, cristalele ajungînd după 51 zile să conţină aproximativ 15% apă; absorbţia cea mai mică au prezentat-o tot cristalele obţinute cu adaos de octadecilamină (acetat de alchilamină) şi clorură de plumb.

În comparaţie cu cristalele obţinute cu adaos de inhibitori, la umidităţi relative de 50—70% cristalele pudrate cu diverse materiale inerte au absorbit aceeaşi cantitate de apă, deşi erau mai mici; în ambele cazuri,

proba martor a absorbit 0,65—0,70% apă, căpătînd un aspect umed. Variaţia umidităţii absorbite poate fi urmărită în fig. 16. La o

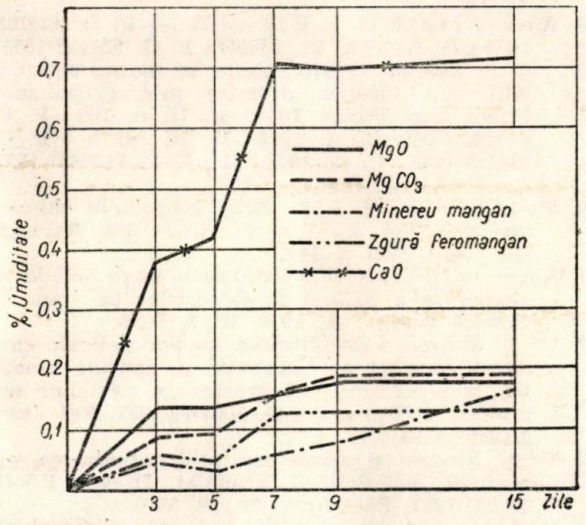


Fig. 16. Neaglomerarea KCl cu diferiţi ingredienţi. Umiditate 70%.

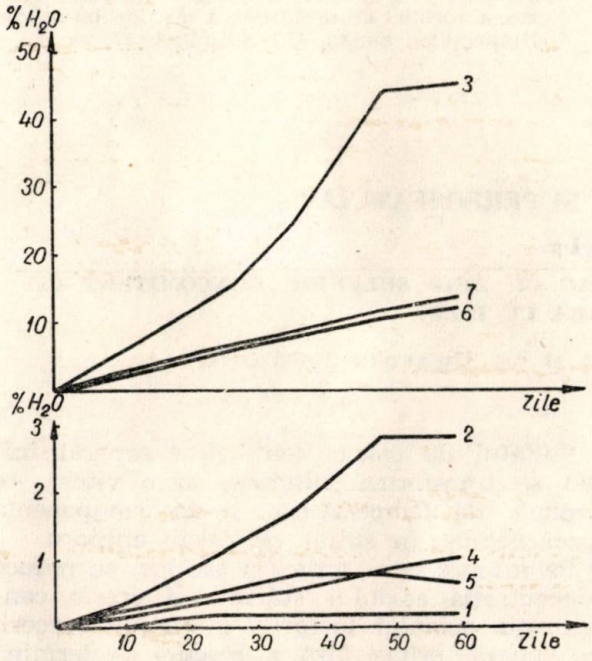


Fig. 17. Variaţia absorbţiei de apă la sarea flotată : *1* — sare flotată ţinută la 70% umiditate relativă ; *2* — sare flotată ţinută la 80% umiditate relativă ; *3* — sare flotată ţinută la 90% umiditate relativă ; *4* — cristale KCl cu 0,5% acetat de octadecilamină, 80% umiditate relativă ; *5* — cristale KCl cu 2% acetat de octadecilamină, 80% umiditate relativă ; *6* — cristale KCl cu 2% acetat de octadecilamină, 90% umiditate relativă ; *7* — cristale KCl cu 0,5% acetat de octadecilamină, 90% umiditate relativă.

umiditate relativă de 90%, toate probele pudrate cu ingredienţi minerali s-au aglomerat după circa 5 zile, conţinutul în apă fiind de 12—15%. Trebuie menţionat că, la umiditatea relativă de 90%, pe pereţii fiolelor cu probe s-au depus picături de apă care au îngreunat determinările.

La probele de sare potasică cu 95% KCl provenite de la flotaţie se constată (fig. 17) că absorbţia de apă depinde de umiditatea atmosferică şi mai puţin de conţinutul de alchilamină (octadecilamină). Deoarece din adaosul de octadecilamină introdus la flotaţie (140 g acetat de octadecilamină pe tona de săruri cu 20% KCl) rezultă o adsorbţie de 0,05% octadecilamină, pe cristalele de KCl, apare clar că sub limita de 0,5% cristalele absorb cantităţi mai mari de apă, fapt care permite aglomerarea cristalelor la o umiditate relativă de 90% (proba *3*, fig. 17).

Adăugarea de ingredienţi prin prăfuirea cristalelor este eficace pînă la o umiditate relativă de 80%. Pentru asigurarea neaglomerării este necesară în acest caz şi sortarea cristalelor.

Pentru determinarea absorbţiei de apă de către pelete s-a lucrat cu pelete de circa 1 mm, în prealabil uscate. La o umiditate de 50% peletele absorb apă pînă la 0,081% (după 8 zile), după care umiditatea rămîne constantă. La o umiditate de 70%, după 29 zile ele absorb 0,157% apă, ca după 36 zile umiditatea să scadă la 0,139% (probabil din cauza variaţiei de temperatură în intervalul de lucru). La o umiditate relativă de 80%, peletele absorb 1,274% apă după 5 zile, 1,964% apă după 12 zile şi 4,032% apă după 33 zile, cînd umiditatea rămîne constantă. La o umiditate de 90% absorbţia de apă este lineară în timp, ajungînd ca după 30 zile peletele să conţină 31% apă fără ca să se aglomereze. După 13 zile, pe pereţii fiolei s-au depus picături de apă şi peletele au căpătat un aspect umed, continuînd însă să curgă.

Concluzii

Studierea factorilor care influenţează forma şi mărimea cristalelor obţinute în procesul de cristalizare precum şi a factorilor care influenţează aglomerarea cristalelor de clorură de potasiu a dus la concluzia că pentru obţinerea unor cristale de KCl neaglomerabile se poate lucra în următoarele feluri :

— Prin influenţarea procesului de cristalizare cu adaos de 0,5—1% octadecilamină, 0,01% ferocianură de potasiu sau amestec egal de ferocianură de potasiu şi clorură de plumb (0,002%), care permite obţinerea unor cristale cu dimensiuni de circa 400 μ, care nu se aglomerează chiar la păstrare într-o atmosferă foarte umedă.

— Prin acoperirea suprafeţelor cristalelor, sortate anterior, cu un adaos de circa 3% material inert sub formă de praf fin, utilizîndu-se pentru aceasta diatomit, dolomit, oxid de magneziu etc.—procedeu care permite

păstrarea cristalelor în bune condiţii la umidităţi relative maxime de 80%. Prin această metodă pot fi adăugate cristalelor de KCl substanţe cu rol de microîngrăşăminte sau de amendamente la terenurile pe care sînt împrăştiate.

— Prin granularea cristalelor foarte fine (praf) pot fi obţinute granule rezistente la adaosul de 20% soluţie saturată în KCl; granulele nu se aglomerează la păstrare, chiar într-o atmosferă foarte umedă, absorbind însă o cantitate foarte mare de umiditate (pînă la 30% într-o atmosferă cu 90% umiditate relativă).

BIBLIOGRAFIE

1. Potop P., Zarcuzon A., Obţinerea sărurilor de potasiu din zăcămintele de săruri solubile, Comunicarea II, Rev. Chim., 1959, nr. 10.
2. Schmidt M., Berg und Aufbereitungstechnik, Tehnologia preparării sării, Halle, 1955.
3. Serowy F., Verarbeitungsmethoden der Kalirohsalze, Halle, 1952.
4. Pozin M. E., Tehnologia sărurilor minerale, Moscova, 1949 ; Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953.
5. Zdanovski M., Himiceskaia Promîşlennost, 1948, 2, p. 41.
6. Taylor R. D. şi alţii, Dimensiunile particulelor de KCl, Agric. Chemicals, 1958, *13*, nr. 6, p. 28-30, p. 125—137.
7. Spackeler G., Lehrbuch des Kali- und Steinsalzbergbaues, Berlin, 1955.
8. Kaganovici A. I., Producţia sărurilor de potasiu în S.U.A. Jurnal Prikladnoi Himii, 1952, nr. 12.
9. Autenrieth H. şi Ricke H., — P. G. 926783/1955 ; C. A. 1958, 52, 15855*i* ; P. G. 931647/1955 ; C. A. 1958, 52, 13207*b* ; Cercetări asupra obţinerii KCl, din sărurile potasice prin cristalizare. Chem. Ing. Techn. 1957, nr. 11, p. 709 ; P. G. 929126/1955 ; C. A. 1958, 52, 10, 8482h_1 ; P. G. 929127/1955 ; C. A. 1958, 52 ; P. F. 1120423/1957, Chim. et Ind., 1957, nr. 3.
10. Volfkovici S. I. şi alţii, Tehnologie chimică generală, vol. I, Moscova, 1953 ; Ed. Tehnică, Bucureşti, 1955, p. 440.
11. Korinslyke N. V., Reducerea tendinţei de aglomerare a KCl şi amestecurilor pe bază de această sare, C. A. 1958, 52, 9, 7633c.
12. * * *, Procedeu de obţinere a unor pelicule care aderă compact pe substanţa ce conţine umidităţi prin pudrare pe îngrăşăminte cristaline sau granulate. Brevet R.F.G. 1007788/1957. Ref. Jurn. 2/1959, 5316.
13. * * *, Metoda şi aparatura pentru pudrarea suprafeţei materialului granulat. Brevet R.F.G. 960821/1957. Ref. Jurn. 2/1959, 5318.
14. Phillips A. B. şi alţii, Influenţa dimensiunii particulelor materialului iniţial asupra granulării îngrăşămintelor. Jour. Agric. and Food. Chem. 1958, 6, p. 449—453.
15. Ahumov E. I. şi Nicolaeva E. I., Determinarea absorbţiei de umiditate a sării de bucătărie. Himiceskaia nauka, U.R.S.S., 1954, *27*, nr. 5.

MATURIZAREA RAPIDĂ A SUPERFOSFATULUI

Comunicarea I-a

PRIN ATAC CU UN AMESTEC DE ACIZI SAU PRIN ATAC CU ACID SULFURIC CONCOMITENT CU MĂCINAREA ÎN MOARA CU BILE

Ing. E. Ionescu, ing. Marinela Man şi ing. Eugenia Tomescu

În prezent există două procedee de fabricare a superfosfatului : procedeul periodic şi procedeul continuu. În ţara noastră, toate uzinele producătoare de superfosfat lucrează după procedeul continuu, care cuprinde următoarele operaţii tehnologice :

— prepararea materiilor prime ;
— dozarea materiilor prime ;
— malaxarea reactanţilor ;
— coacerea în cameră ;
— maturizarea în depozit ;
— neutralizarea acidităţii remanente, granularea şi, în unele cazuri, uscarea ;
— ambalarea şi expedierea la consumatori.

Reacţia de formare a superfosfatului din roca fosfatică şi acidul sulfuric decurge în două faze. În prima fază a reacţiei se formează acid fosforic şi cristale de sulfat de calciu, de obicei sub formă de semihidrat :

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 2.1/2H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4.1/2H_2O + HF \qquad (1)$$

Sulfatul de calciu semihidrat separat iniţial se transformă ulterior, cu o viteză ce depinde de temperatura şi de componenţa fazei lichide, în sulfat de calciu anhidru.

Pe măsură ce reacţia (1) are loc, se reduce concentraţia acidului sulfuric şi creşte concentraţia acidului fosforic. În timpul coacerii în cameră, prima fază a reacţiei se termină complet şi începe faza a doua — reacţia lentă dintre acidul fosforic format şi roca fosfatică rămasă nereacţionată :

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + 5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + HF \qquad (2)$$

Faza a doua a reacţiei începe cu mult înainte ca superfosfatul să fie descărcat din cameră şi continuă în depozit timp de săptămîni, în funcţie de natura materiei prime, proporţia de acid folosită şi prelucrarea ulterioară prin vînturare. Pe măsura desfăşurării fazei a doua a reacţiei, concentraţia acidului fosforic descreşte treptat, iar conţinutul de

fosfat monocalcic crește. Cînd reacția a ajuns la starea de saturație începe separarea cristalelor de fosfat monocalcic, cu continuarea reacției de descompunere a rocii fosfatice.

Reiese deci că terminarea etapelor tehnologice nu corespunde terminării diferitelor faze ale reacțiilor chimice care au loc. Disproporția de timp între cele trei etape principale ale fluxului tehnologic, și anume : amestecarea reactanților 5—6 min, coacerea în cameră 2—2 ore și jumătate și maturizarea în depozit 4—6 săptămîni, în care timp se desăvîrșesc reacțiile chimice, constituie principala strangulare în procesul de fabricare a superfosfatului. Acest lucru a fost resimțit cu deosebire în ultimii ani, cînd productivitatea utilajului de malaxare și coacere existent a crescut astfel încît depozitele au devenit prea mici. A apărut de aceea problema intensificării reacțiilor chimice care au loc în perioada de maturizare.

Metodele prin care se urmărește micșorarea perioadei de maturizare sau eliminarea completă a acesteia sînt cunoscute sub numele de procedee de maturizare rapidă și prezintă următoarele avantaje :

— Posibilitatea livrării către consumatori direct din fabricație a produsului rezultat, ceea ce reduce spațiul necesar depozitării tehnologice, deci și investițiile corespunzătoare.

— Posibilitatea granulării și neutralizării superfosfatului la scurt timp după ieșirea din cameră, asigurîndu-se astfel o calitate constantă a produsului.

Complexitatea fenomenelor fizice care însoțesc reacțiile de formare a superfosfatului, numărul mare de variabile principale care influențează reacțiile chimice cît și faptul că această fază este ultima și dependentă de cele dinainte, fac ca problema maturizării rapide a superfosfatului să fie atacată pe mai multe căi.

Literatura de specialitate recent publicată indică diverse procedee de maturizare rapidă aplicate la scară pilot și semi-industrială, folosind diverse materii prime, ceea ce denotă că această problemă constituie o preocupare pe plan mondial. Dintre variantele indicate au fost experimentate în laboratoarele ICECHIM :

A. Atacul rocii fosfatice cu un amestec de acid sulfuric și acid azotic.

B. Atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric concomitent cu măcinarea într-o moară cu bile.

Încercări de laborator

A. Maturizarea rapidă prin atacul rocii fosfatice cu un amestec de acid sulfuric-acid azotic

Fabricile noastre producătoare de superfosfat folosesc materii prime din import. Încercările de laborator au fost făcute cu următoarele materii prime : concentrat de apatită de Kola flotată, fosforit din import I și fosforit din import II. Compoziția chimică și granulometrică a acestor roci fosfatice este cuprinsă în tabelele 1 și 2.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ROCII FOSFATICE

Componenți, %	Apatită de Kola	Fosforit din import I	Fosforit din import II
P_2O_5	39,12	27,60	34,35
CaO	50,48	51,34	44,92
Fluor	3,15	3,40	2,97
Fe_2O_3	0,81	0,68	} 4,35
Al_2O_3	0,90	0,30	
Alcalii	1,26	0,60	nu s-a determinat
MgO	0,68	0,36	nu s-a determinat
SiO_2	1,88	1,75	13 53
CO_2	lipsă	10,06	0,64
P.C.	0,10	13,69	2,69

Tabela 2

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A ROCII FOSFATICE

Dimensiunea ochiurilor, mm	Apatită de Kola %	Fosforit din import I, %	Fosforit din import II, %
+ 0,15	7,5	30,9	6,9
+ 0,12	32,2	59,1	—
+ 0,09	41,8	68,3	48,7
+ 0 075	—	73,3	54,5
+ 0,06	57,3	85,8	67,0
— 0,06	42,7	14,2	33,0

A fost utilizat acid sulfuric de concentrație 98%, diluat cu apă pînă la concentrațiile de studiat, și acid azotic de concentrații ~ 70% și 50%. Procedeul de lucru a fost discontinuu, probele fiind preparate într-un vas de sticlă cu 3 gîturi și menținute o oră la 110°C. Compoziția chimică a fiecărei probe a fost urmărită analitic la o oră, o zi și 7 zile, determinîndu-se : P_2O_5 solubil în apă, P_2O_5 total, aciditatea, umiditatea, iar la probele mai reprezentative, și P_2O_5 solubil în soluție de citrat de amoniu.

Variabilele cele mai importante ale procesului au fost :

— rația de acid ;
— concentrația H_2SO_4 ;
— cantitatea de HNO_3 ;
— temperatura acizilor ;
— felul atacului : succesiv cu cei doi acizi sau în amestec.

a) Apatită de Kola flotată. Față de condițiile optime stabilite în laborator pentru proba martor (atac numai cu acid sulfuric) și anume : pentru rația obișnuită de acid 68%, concentrația H_2SO_4 de 62% la temperatura acidului de 60°C, s-a urmărit determinarea cantității optime de acid azotic care trebuie adăugat în vederea obținerii unui superfosfat gata maturizat, temperatura acizilor, felul atacului. În acest scop s-a lucrat cu exces

de HNO_3 de 5%, 10%, 15% şi 16,25% faţă de norma de 68% H_2SO_4, precum şi înlocuind acidul sulfuric cu acid azotic în proporţie de 10%, 15%, 16,25%, 20% şi 25%. Temperatura acizilor a fost 50—60°C.

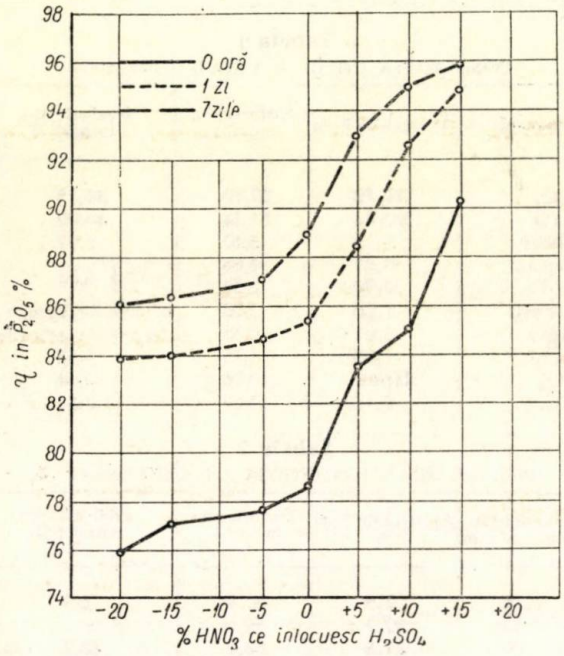


Fig. 1. Variaţia randamentului de transformare a P_2O_5 cu cantitatea de HNO_3 pentru apatită de Kola (raţia 68%).

Din rezultatele obţinute (tabela 3 şi fig. 1 şi 2) se desprind următoarele concluzii:

— Înlocuirea parţială a acidului sulfuric cu acid azotic, indiferent de proporţie, nu a îmbunătăţit randamentul de conversie a P_2O_5 şi n-a influenţat viteza de reacţie.

— Suplimentarea faţă de normă a cantităţii de HNO_3 adăugate a influenţat favorabil randamentul, în toate cazurile obţinîndu-se valori cu mult mai mari decît în cazul probei martor.

— Excesul de 10% poate fi considerat optim, randamentul de conversie fiind de 84,7—85,2% după o oră, 92,7—93% după o zi şi 94,8—95,2% după 7 zile.

— Atacul apatitei de Kola se face cu amestecul de acizi încălziţi în prealabil la temperatura de 60°C.

— În intervalul ales nu a fost observată o influenţă a temperaturii acizilor asupra vitezei de reacţie. Se consideră optimă temperatura de 60°C.

— Pierderile de acid azotic au fost de 1,3—4,0% faţă de acidul introdus.

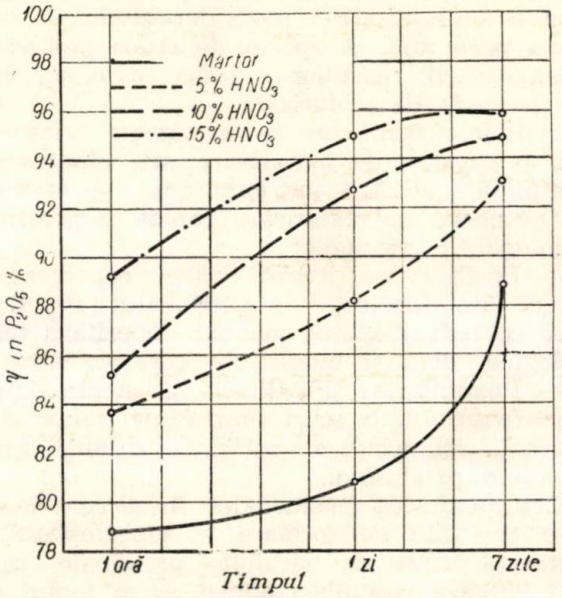


Fig. 2. Variaţia randamentului de transformare a P_2O_5 în timp pentru apatită de Kola (raţia 68%).

Tabela 3

SUPERFOSFAT PREPARAT DIN APATITĂ DE KOLA CU UN AMESTEC DE H_2SO_4-HNO_3

Nr. crt.	Cantitatea de H_2SO_4, %	Cantitatea de HNO_3, %	Temperatura acizilor, °C	Randamentul de conversie a P_2O_5, %			Azot, %	Pierderi de azot, %	Consumul total de acizi, %
				după o oră	după o zi	după 7 zile			
1	100	—	60	78,7	80,6	88,9	—	—	68
2	75	25	50	73,7	82,1	86,1	2,16	3,2	68
3	75	25	60	74,0	81,9	85,8	2,10	4,0	68
4	80	20	50	77,1	85,5	89,0	1,58	2,4	68
5	80	20	60	76,0	84,0	87,0	1,74	1,3	68
6	83,75	16,25	50	72,7	85,0	87,0	1,37	1,7	68
7	83,75	16,25	60	73,0	84,2	86,4	1,32	2,6	68
8	85	15	50	78,8	85,0	86,2	—	—	68
9	85	15	60	76,3	84,0	85,4	—	—	68
10	100	5	60	83,7	88,1	93,0	0,39	2,5	71,4
11	100	5	60	83,5	88,7	93,1	0,39	2,5	71,4
12	100	10	60	85,1	92,7	94,9	0,76	3,8	74,4
13	100	10	60	85,2	93,0	94,8	0,77	2,9	74,4
14	100	10	60	84,7	92,6	95,2	—	—	74,4
15	100	15	60	89,4	95,0	96,0	—	—	77,8
16	100	16,25	60	90,2	9,49	96,1	—	—	79

Tabela 4

SUPERFOSFAT PREPARAT DIN FOSFORIT DIN IMPORT I CU UN AMESTEC DE H_2SO_4–HNO_3

Nr. crt.	Concentrația de H_2SO_4, %	Rația de H_2SO_4, %	Cantitatea de H_2SO_4, %	Cantitatea de HNO_3, %	Temperatura acizilor, °C	Randamentul de conversie a P_2O_5, %			Azot, %	Pierderi de azot, %	Consumul total de acizi, %
						după o oră	după o zi	după 7 zile			
1	62	68	100	—	60	83,0	86,0	89,1	Martor		68
2	62	78	90	10	60	84,5	88,3	89,4	—	—	68
3	62	68	83,75	16,25	60	84,7	88,8	88,8	—	—	68
4	62	68	80	20	60	82,4	87,2	88,0	—	—	68
5	62	68	100	5	60	87,1	90,0	93,0	0,48	4,1	71,4
6	62	68	100	5	60	87,2	90,3	93,1	—	—	71,4
7	62	68	100	10	60	93,1	94,7	95,4	0,89	3,4	74,8
8	62	68	100	10	60	93,4	94,8	96,2	—	—	74,8
9	62	68	100	15	60	91,3	92,8	96,9	—	—	78,2
10	62	72,2	100	—	60	87,5	88,6	90	Martor		72,2
11	62	72,2	83,75	16,25	60	92,2	93,2	98,1	1,5	3,4	72,2
12	62	72,2	83,75	16,25	60	93,1	94,1	98,0	1,51	2,5	72,2
13	60	72,2	100	—	60	88,1	93,9	95,7	Martor		72,2
14	60	72,2	83,75	16,25	27	90,0	92	93,2	—	—	72,2
15	60	72,2	83,75	16,25	27	90,0	91,5	94	1,70	2,3	72,2
16	60	72,2	83,75	16,25	60	89,6	90,0	95,5	1,70	1,7	72,2
17	60	72,2	83,75	16,25	60	91,1	94,0	96,9	1,6	1,2	72,2

— După o zi aciditatea superfosfatului obținut a fost de 10,36—12%, față de 8,7% aciditatea probei martor. Acest lucru nu constituie un inconvenient, deoarece în timpul granulării aciditatea poate fi micșorată pînă la 1,5—2%, prin neutralizare cu amoniac gazos sau cu soluții de amoniacați.

b) Fosforit din import I. Încercările cu fosforit din import I au fost efectuate în același mod și în aceleași condiții ca în cazul apatitei

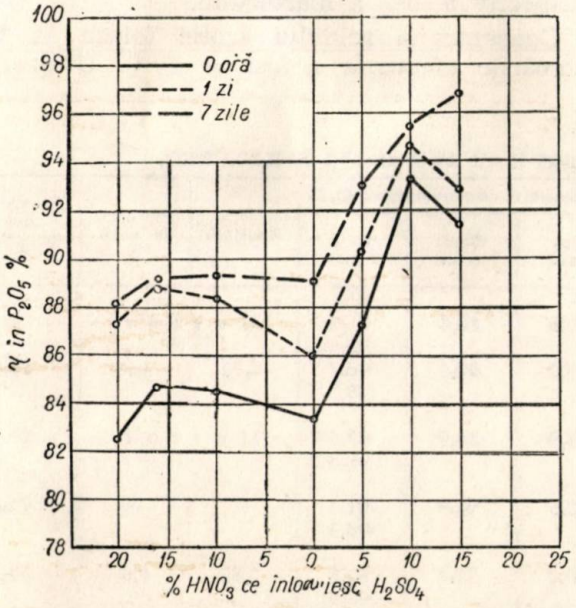


Fig. 3. Variația randamentului de transformare a P_2O_5 cu cantitatea de HNO_3 pentru fosforit din import I (rația 68%).

de Kola. S-a lucrat cu H_2SO_4 de 62%, rația de acid fiind 68% și 72,2%, HNO_3 fiind în exces sau înlocuind parțial H_2SO_4. Atacul fosforitului s-a făcut cu amestecul de acizi încălziți în prealabil la temperatura propusă, rezultatele obținute fiind trecute în tabela 4 și fig. 3 și 4.

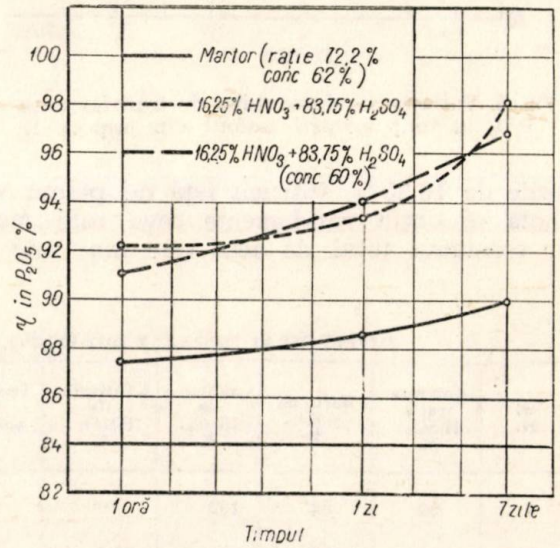


Fig. 4. Variația randamentului de transformare a P_2O_5 în timp pentru fosforit din import I.

Încercările efectuate au dus la următoarele concluzii:

— Ca și în cazul apatitei de Kola, înlocuirea parțială a acidului sulfuric cu acid azotic, pentru rația 68%, concentrația 62%, nu a îmbunătățit viteza de reacție. În schimb adăugarea în plus a HNO_3 față de normă a influențat favorabil, atît viteza de reacție, cît și randamentul.

— Cele mai bune rezultate au fost obținute în următoarele condiții de lucru: rația de acid sulfuric 68%, concentrația 62% față de care se dă un exces de 10% sau înlocuind

16,25% acid sulfuric cu HNO_3, raportat la o raţie de 72,2%.

— Se propune a se lucra în următoarele condiţii :

Raţia de acid sulfuric 72,2%, concentraţia 62%, înlocuindu-se H_2SO_4 cu HNO_3 în proporţie de 16,25%, întrucît faţă de prima variantă se obţin randamente ceva mai mari, iar consumul total de acizi este mai mic — 72,2% faţă de 74,8% — (68% H_2SO_4+10% exces HNO_3).

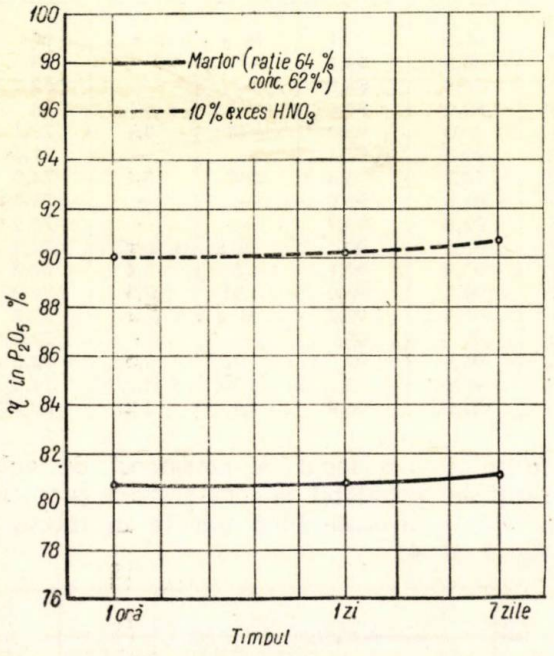


Fig. 5. Variaţia randamentului de transformare a P_2O_5 în timp pentru fosforit din import II.

— Pierderile de acid azotic au fost de 1,2% pînă la 4,1%, faţă de cel introdus ca HNO_3.

— Aciditatea superfosfatului preparat în condiţiile optime a fost de 3,75% după o zi, faţă de 8,13% — proba martor, şi 2,79% după 7 zile, faţă de 7,22% — proba martor.

c) Fosforit din import II. Modul de lucru a fost acelaşi ca şi în cazul celorlalte două materii prime, cu deosebirea că după 7 zile a fost determinat şi P_2O_5 asimilabil, fosforitul din import II avînd un conţinut ridicat de oxizi de fier şi aluminiu care în timpul maturizării formează fosfaţi insolubili în apă, dar solubili în citrat de amoniu, intrînd astfel în conţinutul de P_2O_5 asimilabil. Tabela 5, în care sînt redate rezultatele randamentului de conversie după 7 zile, cuprinde două valori, una reprezentînd randamentul de conversie a P_2O_5 raportat la solubilul în apă, iar celălalt raportat la asimilabil.

— Condiţiile optime stabilite în urma rezultatelor obţinute sînt : concentraţia acidului sulfuric 62%, raţia de acid 64%, faţă de care se dă un exces de 5—10% HNO_3, cînd se obţine un randament de conversie a P_2O_5 raportat la asimilabil de 98,2% după 7 zile.

— Pierderile de azot în timpul coacerii au variat, pentru această materie primă, de la 3,3 la 4,0%.

— Aciditatea probelor a fost de 10,55% după o zi şi 9,45% după 7 zile, faţă de 10,05% respectiv 9,80% a martorului.

Concentraţia acidului azotic folosit în încercările efectuate a fost ~ 70%. Utilizarea

Tabela 5

SUPERFOSFAT PREPARAT DIN FOSFORIT DIN IMPORT II CU UN AMESTEC DE H_2SO_4–HNO_3

Nr. crt.	Concentraţia H_2SO_4, %	Raţia de H_2SO_4, %	Cantitatea de H_2SO_4, %	Cantitatea de HNO_3, %	Temperatura acizilor, °C	Randamentul de conversie a P_2O_5 %			Azot, %	Pierderi de azot, %	Consumul total de acizi, %
						după o oră	după o zi	după 7 zile			
1	62	64	100	—	60	80,6	80,8	81,0 92,6	Martor		64
2	62	64	100	10	60	90,0	90,1	90,7 98,2	0,72	4,0	70,6
3	62	68	100	—	60	84,9	84,9	87,8 93,5	Martor		68
4	62	68	100	5	60	90,5	90,9	91,1 98,9	—	—	71,4
5	62	68	100	10	60	90,0	91,9	92,8 98,9	0,82	4,6	74,8
6	62	72,2	100	—	60	85,3	88,2	89,8 94,0	Martor		72,2
7	62	72,2	83,75	16,25	60	82,4	86,1	88,8 98,9	1,40	3,3	72,2
8	60	72,2	83,75	16,25	60	83,9	85,7	90,0 99,8	—	—	72,2

acidului azotic de concentrație ~ 50%, celelalte condiții fiind constante, a dus practic la aceleași rezultate, singura mărime diferită fiind umiditatea — care, la aplicarea procedeului pe scară industrială, va fi redusă în camera de coacere, unde produsul va sta 2—2½ ore, față de o oră în laborator.

O problemă importantă pe care o ridică atacul rocii fosfatice cu H_2SO_4—HNO_3 o constituie higroscopicitatea produsului, întrucît se știe că din reacție rezultă azotat de calciu.

Literatura de specialitate arată că această problemă a fost rezolvată prin utilizarea unui acid azotic de o anumită concentrație, care să favorizeze cristalizarea azotatului de calciu cu mai mult sau mai puțin de 2 molecule de apă. Probele preparate în condiții optime au fost expuse în laborator unei umidități relative de 20%, 40%, 60%, și 80%, timp de 30 zile, urmărindu-se creșterea în greutate. Probele au crescut în greutate numai în cazul umidității de 80% ; în celelalte condiții au pierdut din greutate. Rezultatele (fig. 6) arată că probele preparate cu H_2SO_4—HNO_3 s-au comportat mai bine decît martorii, creșterea în greutate fiind în toate cazurile mai mică decît la probele de comparație.

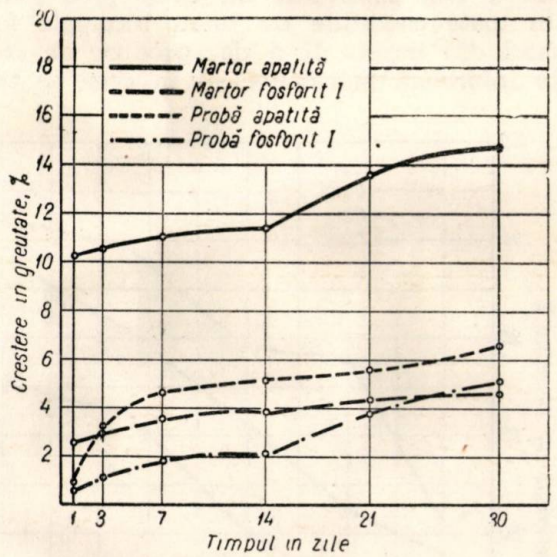


Fig. 6. Creșterea în greutate a probelor de superfosfat pentru 80% umiditate relativă.

Întrucît se preconizează aplicarea acestui procedeu în instalațiile existente, se ridică problema rezistenței la coroziune a materialelor utilizate curent în industria de superfosfat față de amestecul de acizi : H_2SO_4—HNO_3—H_3PO_4. Încercările au arătat că materialele folosite rezistă bine atacului sulfonitric ; procedeul poate fi deci aplicat fără modificări în instalațiile existente, aducîndu-i-se unele completări.

B. Maturizarea rapidă a superfosfatului prin atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric și măcinarea concomitentă într-o moară cu bile

Metoda propusă realizează atacul cu acid sulfuric simultan cu măcinarea într-o moară cu bile. Contactul intim între acid și rocă fiind menținut, poate fi prevenită acoperirea granulelor de rocă cu pelicula de sulfat de calciu — acoperire care frînează reacția. În același timp se obține și o bună amestecare a reactanților.

Fazele de lucru ale procedeului sînt următoarele : amestecarea reactanților, măcinarea și uscarea (coacerea). Măcinarea și uscarea se pot realiza simultan, într-un dispozitiv de măcinare special construit : o moară prevăzută cu o cameră de încălzire și un tub de evacuare a vaporilor de apă și a gazelor cu compuși de fluor. Se lucrează în sistem continuu.

Încercările de laborator au fost efectuate cu materiile prime fosfatice utilizate în fabricile noastre de superfosfat : apatită de Kola, fosforit din import I, fosforit din import II — de compoziția indicată în tabelele 1 și 2, supuse atacului cu acid sulfuric tehnic. Aparatura de laborator utilizată la faza de amestecare a fost un vas de sulfonare pentru încălzirea acidului sulfuric. Peste acidul cald a fost adăugat fosfatul, sub agitare mecanică. Durata alimentării a fost, în toate experiențele, 3 min. Creșterea de temperatură datorită căldurii degajate în timpul reacției a fost de 15—30°C, temperatura materialului la sfîrșitul agitării fiind de maximum 90°C. Dispozitivul de măcinare a fost constituit dintr-o moară cilindrică de porțelan (capacitate 7 l), în care se introduce o cantitate de 1,5 kg bile de porțelan cu diametrul de 20 mm și amestecul de acid și rocă fosfatică. Faza de coacere a fost realizată prin menținere în etuvă timp de o oră la 135°C. Produsul a fost analizat la intervale de o oră, o zi și 7 zile de la preparare, pentru stabilirea compoziției și urmărirea evoluției acesteia.

Parametrii studiați au fost : concentrația acidului, temperatura acidului, rația de acid și timpul de măcinare, pentru fiecare materie primă în parte, durata și temperatura de uscare fiind constante.

Experiențele efectuate au demonstrat că pot fi preparate produse de calitate satisfăcătoare pornind de la apatită. Din examinarea rezultatelor analitice și a condițiilor de lucru (tabela 6, fig. 7 și 8), rezultă următoarele concluzii :

Concentrația optimă a acidului sulfuric este 55—60% cînd se obține o creștere a gradului de descompunere de la 83,3% (martor) la 91,3—92,2%, după o zi de maturizare, în cazul raportului H_2SO_4 : apatită=70,6 : 100.

Tabela 6

SUPERFOSFAT PREPARAT DIN APATITĂ CU ACID SULFURIC ŞI MĂCINAT ÎN MOARA CU BILE

Nr. crt.	g H_2SO_4 / 100 g apatită	Concentraţia acidului, %	Temperatura acidului, °C	Timp de măcinare, min	Timp de uscare, min	Temperatura de uscare, °C	Randamentul de conversie a P_2O_5, %		
							după o oră	după o zi	după 7 zile
1	68	62	60	martor	60	110	77,5	79,8	88,7
2	68	62	60	60	60	135	76,2	87,5	90,5
3	70,6	60	50	martor	60	110	proba nu s-a întărit		
4	70,6	60	50	60	60	135	79,7	83,2	88,5
5	70,6	65,2	55	martor	60	110	proba nu s-a întărit		
6	70,6	65,2	60	60	60	135	88,7	91,7	92,9
7	70,6	70	60	martor	60	110	80,8	83,3	89,7
8	70,6	60	60	60	60	135	87,7	91,3	96,1
9	70,6	55	60	60	60	135	84,2	92,2	94,4
10	70,6	50	65	60	60	135	78,3	87,7	90,8
11	70,6	45	70	martor	60	110	proba a rămas păstoasă		
12	70,6	45	70	60	60	135	73,5	82,1	84,1
13	70,6	40,9	70	martor	60	110	proba nu s-a întărit		
14	70,6	40,9	70	60	60	135	80,9	85,9	91,9
15	72,5	60	60	martor	60	110	81,5	84,3	91,5
16	72,5	60	60	60	60	135	84,1	94,0	97,0
17	68	60	60	martor	60	110	76,0	80,2	87,5
18	68	60	60	60	60	135	80,3	86,5	89,9
19	66	60	60	60	60	135	77,7	82,5	88,9
20	64	60	60	60	60	135	73,2	78,5	81,5
21	70,6	60	60	15	60	135	82,9	85,2	86,7
22	70,6	60	60	30	60	135	82,3	86,0	90,4

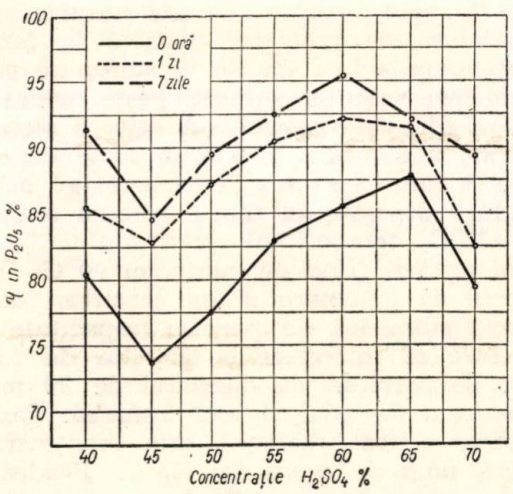


Fig. 7. Variaţia randamentului de transformare cu concentraţia H_2SO_4 (raţia 70,6%).

Raţia de acid care a dat cele mai bune rezultate este 70,6 şi 72,5 kg H_2SO_4/100 kg apatită (1,8 resp. 1,85 kg H_2SO_4/kg P_2O_5) pentru concentraţia de 60%, pentru care creşterea conversiei după o zi de maturizare a variat de la 83,3 resp. 84,3% la 91,3 resp. 94,0%.

Durata de măcinare de 60 min este necesară pentru ca reacţia dintre rocă şi acidul sulfuric să decurgă cu maximum de randament.

Superfosfatul din fosforit din import I nu a dat rezultatele scontate, probabil din cauza reactivităţii mărite a fosforitului (în comparaţie cu apatita), ceea ce a făcut ca pasta să se întărească încă de la începutul măcinării; bilele fiind reţinute în materialul întărit, acesta a fost amestecat un timp prea scurt.

În toate condiţiile de lucru încercate fosforitul din import II a dat produse de calitate inferioară martorilor — în ceea ce priveşte conţinutul de P_2O_5 solubil în apă — şi apropiate de martor — dacă se ţine seamă de conţinutul de P_2O_5 asimilabil.

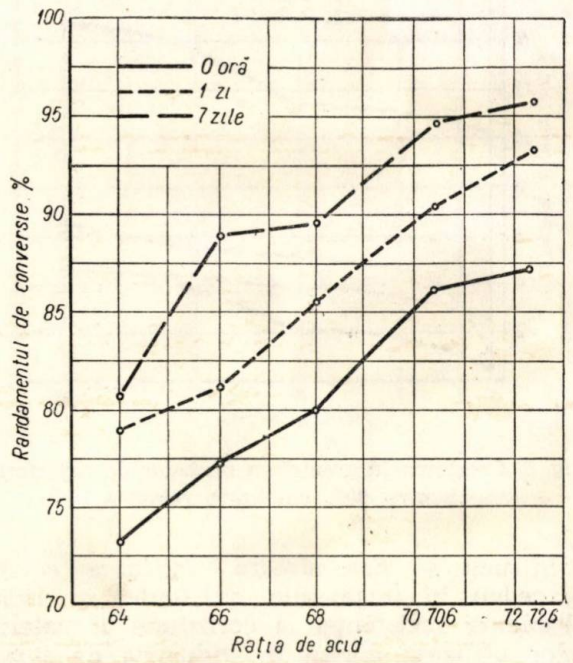


Fig. 8. Variaţia randamentului în funcţie de raţia de H_2SO_4 şi concentraţia H_2SO_4 = 60%.

Concluzii

1. În cele două variante studiate în laborator, timpul de maturizare a superfosfatului a fost redus de la 21 zile la o zi pentru apatita de Kola.

2. Prima variantă — atacul rocii fosfatice cu un amestec de acid sulfuric şi acid azotic— poate fi aplicată în instalaţiile existente, fiind necesară completarea utilajului cu un rezervor şi un dozator corespunzător pentru acid azotic.

3. Procedeul de maturizare prin atac concomitent cu măcinarea constituie o tehnologie nouă în fabricarea superfosfatului. În acest caz este necesară verificarea într-o instalaţie pilot, care va furniza toate datele pentru proiectarea unei instalaţii industriale şi va da date referitoare la economicitatea procedeului în comparaţie cu cel clasic.

4. Maturizarea rapidă a superfosfatului prin aplicarea oricăreia din cele două variante studiate reduce cu circa 4% preţul de cost al unei tone de P_2O_5 asimilabil.

5. La economiile aduse se adaugă următoarele avantaje :

— Posibilitatea livrării ritmice a producţiei.

— Obţinerea constantă a unui produs de concentraţie maximă.

— Posibilitatea granulării imediate a produsului.

— Utilizarea superfosfatului gata maturizat la ieşirea din fabricaţie, la obţinerea îngrăşămintelor mixte.

— Folosirea raţională a rocii fosfatice, materie primă din import.

BIBLIOGRAFIE

1. Cepeleveţki M. L., şi Brutucus E. B., Superfosfatul, Moscova, 1959.
2. Tîrlin D. I., Jurnal Prikladnoi Himii, vol. *31*, nr. 6, 1958.
3. Hatfield J. D., Rindt D. N. şi Slack A. V., Ing. Eng. Chem., nr. 5, 1959, p. 677—682.
4. Rounsley H. D. şi Boylan J. C., Journal of Agricultural and Food Chemistry nr. 9, 1958, p. 677—684.
5. Sanders H. B. şi Young David A., Ind. Eng. Chem., nr. 6, 1951, p. 1 430—1 433.

PREPARAREA COMPLEXULUI $CaF_2 \cdot BF_3$

Ing. R. Teodorescu

În tehnica lucrărilor de fizică atomică, detecţia şi înregistrarea diferitelor particule se face cu ajutorul contorilor. Funcţionarea contorilor se bazează pe fenomenul de ionizare a gazului existent în aparat de către particula încărcată, fie pozitiv, fie negativ. Prin dispozitive speciale, ionizarea gazului este apoi transformată în impulsuri electrice. Fiind o particulă fără sarcină electrică, neutronul nu poate fi detectat pe această cale ; pentru observarea lui este folosită o cale ocolită. Se ştie că izotopul 10 al borului reacţionează cu un neutron astfel :

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{11}_{5}B \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He$$

Nucleul de heliu produs (particula α) poate fi detectat după procedeul obişnuit. În acest scop, contorii pentru neutroni sînt umpluţi cu combinaţii gazoase ale borului, dintre care : trifluorura de bor — BF_3 — combinaţii organice — $B(CH_3)_3$ sau diboran — B_2H_6. Cea mai utilizată este BF_3 ; există însă studii şi asupra folosirii celorlalte combinaţii, în special a diboranului [6].

Trifluorura de bor [1, 4] este un gaz incolor, care nu arde şi nu întreţine arderea. Densitatea este cuprinsă între 2,989 şi 3,07. Se lichefiază la temperaturi între —99,9 şi —102°C ; lichidul rezultat este incolor şi are densitatea 1,57—1,68. La —131°C trifluorura de bor se solidifică sub forma unei mase albe, cu densitatea 1,8 g/cm^3. Molecula de BF_3 are forma unui triunghi echilateral, atomul de bor fiind plasat în centru. Datorită simetriei, momentul de dipol este nul.

Din punct de vedere chimic, BF_3 este foarte activă, dînd două tipuri principale de reacţii :

— reacţii în care molecula de BF_3 se descompune ;

— reacţii în care molecula de BF_3 intră integral în compusul format, fără a-şi schimba compoziţia.

Din prima categorie sînt citate următoarele reacţii mai importante : reacţionează la roşu cu Na şi K metalic, dînd bor şi fluorurile respective ; la cald, în prezenţa Na, Al, Mg sau Zn, dă diboran şi fluorura respectivă ; cu $AlCl_3$ şi $AlBr_3$ dă halogenurile de bor şi AlF_3; cu oxizi, hidroxizi şi săruri dă fluoboraţi şi oxifluorura de bor.

În a doua categorie de reacţii, BF_3 se comportă ca un acceptor puternic de electroni, deoarece atomul de B, înconjurat numai de trei perechi de electroni, are octetul incomplet. BF_3 reacţionează de aceea cu atomii do-

nori, formînd legături coordinative. Donorii caracteristici sînt : halogenii, O_2, N_2 şi S. Combinaţiile coordinative sînt larg utilizate în chimia organică pentru calităţile lor catalitice.

Metodele de preparare sînt de două tipuri : metode termice şi metode cu acizi. Metodele termice se bazează pe reacţii între substanţe solide ; de exemplu, anhidrida borică reacţionează cu diverse fluoruri :

$$3CaF_2 + B_2O_3 \xrightarrow{900 - 1\,200°C} 2\,BF_3 + 3CaO.$$

Prin descompunerea termică a fluoboraţilor :

$$NaBF_4 \longrightarrow BF_3 + NaF.$$

Fluorura de bor pură se obţine prin descompunerea fluoboratului de diazoniu :

$$ArN_2BF_4 \longrightarrow BF_3 + ArF + N_2.$$

Metodele care folosesc acizi se bazează pe cîteva tipuri principale de reacţii, diversitatea lor constînd în variaţia reactanţilor. Un tip de reacţii constă în interacţiunea dintre fluoruri alcaline sau alcalino-teroase, acid boric sau anhidridă borică şi acid sulfuric :

$$3CaF_2 + B_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

$$6KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

$$3CaF_2 + 2H_3BO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 6H_2O.$$

Lista reacţiilor care generează BF_3 nu este prin aceasta epuizată ; nu toate reacţiile posibile prezintă însă o importanţă practică.

Obţinerea complexului $CaF_2 \cdot BF_3$

Trifluorura de bor folosită la umplerea contorilor de neutroni trebuie să fie foarte pură — în special de impurităţile electron-negative cum sînt : O_2, CO_2, vapori de apă, silani etc. [6] ; BF_3 industrială trebuie de aceea în prealabil purificată. Unii autori [9] introduc în contori BF_3 preparată pe loc, din KBF_4 şi B_2O_3; larg răspîndită este folosirea complexului $CaF_2 \cdot BF_3$, care prin încălzire la 250°C se descompune, generînd BF_3. Metoda prezintă avantajul că nu necesită instalaţii speciale de producere şi purificare a BF_3, complexul fiind un „rezervor" de trifluorură care poate fi folosită imediat şi fără pregătiri speciale. Complexul este folosit chiar ca etapă de purificare atunci cînd se dispune de BF_3 industrială, din care se prepară complexul care, prin descompunere, liberează BF_3 pură [5].

Trebuie menţionat că existenţa acestui complex, cu formula $CaF_2 \cdot BF_3$, este pusă la îndoială ; se afirmă că el n-ar fi decît un amestec de fluoborat de calciu — $Ca(BF_4)_2$ — şi fluorură nereacţionată [8]. R. Paris aduce dovezi convingătoare în sprijinul acestei afirmaţii, dintre care faptul că fluoboratul de calciu preparat pe cale umedă prezintă aceleaşi caracteristici de descompunere termică şi acelaşi spectru în infraroşu cu presupusul complex preparat pe cale uscată. Întrucît în această problemă nu s-a ajuns la o concluzie definitivă, în decursul lucrării a fost păstrată denumirea de complex $CaF_2 \cdot BF_3$ sau, prescurtat, complex.

Literatura de specialitate este săracă în metode de preparare a complexului, acestea constituind în majoritatea cazurilor obiectul a diferite patente. Există referiri [4, 5] la obţinerea din reacţia dintre eteratul trifluorurii de bor şi fluorura de calciu, eterul fiind îndepărtat prin încălzire. O metodă — menţionată de R. Paris şi colaboratorii săi — este ceva mai clară.

Reacţia între eterat şi fluorură este următoarea :

$$(C_2H_5)_2O \cdot BF_2 + CaF_2 \longrightarrow CaF_2 \cdot BF_3 + (C_2H_5)_2O.$$

Eteratul se obţine din reacţia directă dintre BF_3 şi eter etilic. Trifluorura de bor se dizolvă şi reacţionează imediat cu eterul :

$$BF_3 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow (C_2H_5)_2O \cdot BF_3,$$

formînd un complex organic în care trifluorura, ale cărei calităţi de acceptor sînt cunoscute, primeşte o pereche de electroni de la atomul de oxigen, legîndu-se coordinativ de eter.

La rîndul ei, BF_3 se obţine din reacţia dintre tetrafluoborat de potasiu, anhidridă borică şi acid sulfuric :

$$6KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O.$$

Substanţele necesare acestei reacţii trebuie preparate, deoarece, fie că nu se găsesc ca atare — KBF_4 — fie că nu ne satisfac — B_2O_3 nu se găseşte sub formă de pulbere, iar măcinarea ridică probleme dificile, în ceea ce priveşte atît procedeul cît şi purificarea substanţei.

Tetrafluoboratul de potasiu precipită din reacţia hidroxidului de potasiu cu soluţie de acid tetrafluoboric, preparată la rîndul ei prin dizolvarea acidului boric în acid fluorhidric:

$$H_3BO_3 + 4HF \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O,$$

$$HBF_4 + KOH \longrightarrow KBF_4 + H_2O.$$

Anhidrida borică se prepară prin descompunerea termică a acidului boric :

$$2H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

În multe cazuri fluorura de calciu trebuie şi ea preparată, pentru a fi suficient de pură, din acid fluorhidric şi carbonat de calciu :

$$2HF + CaCO_3 \longrightarrow CaF_2 + CO_2 + H_2O.$$

Toate reacţiile enumerate au fost studiate şi experimentate preparativ.

Prepararea tetrafluoboratului de potasiu

Acidul tetrafluoboric nu a fost obţinut în stare liberă, ci numai în soluţii. În soluţiile diluate de HBF_4 se observă transformarea reversibilă într-un alt anion, acidul hidroxifluoboric, care se descompune uşor cu alcalii — reacţie favorizată de ridicarea temperaturii. Adăugarea de H_3BO_3 în exces duce la formarea de acid hidroxifluoboric — HBF_3OH. Metoda de a satura acidul fluorhidric cu acid boric este deci contraindicată în cazul cînd HBF_4 este preparat în scopul obţinerii de tetrafluoboraţi, deoarece HBF_3OH apărut la neutralizare formează boraţi şi fluoruri în loc de tetrafluoboraţi. Nu se lucrează cu soluţii de acid boric, iar amestecul de reacţie va fi răcit. Este bine chiar să fie folosit un oarecare exces de acid fluorhidric, care nu deranjează — mai ales cînd sticla poate fi evitată în tehnica de lucru.

Dintre fluoboraţii alcalini (Na, K, NH_4) cu care se poate lucra pentru obţinerea BF_3 a fost ales cel de potasiu, deoarece, fiind insolubil, este uşor separat din soluţie; fenomenele de hidroliză sînt reduse.

Modul de lucru: Într-un vas de polietilenă plasat într-o baie de gheaţă se pune cantitatea necesară de acid fluorhidric 40%. Se adaugă acidul boric — ceva mai puţin decît cantitatea stoechiometrică — cristalele fiind introduse în porţiuni mici, în timp ce soluţia este agitată cu o baghetă de polietilenă. Nu se introduce o nouă porţiune pînă ce precedenta nu este dizolvată. În tot timpul lucrării, se verifică temperatura cu un termometru parafinat, menţinîndu-se sub 20°C. Cînd toată cantitatea de acid boric a fost dizolvată, soluţia este lăsată 5—6 ore la temperatura camerei, pentru ca eventualul HBF_3OH format să fie descompus de HF în exces. După aceea, se neutralizează cu KOH 5 *n* pînă la reacţia alcalină, care se verifică cu hîrtie pH-metrică.

KBF_4 este filtrat printr-o pîlnie Büchner şi spălat pînă cînd în filtrat nu se mai constată prezenţa ionului F care precipită cu soluţia de $CaCl_2$. Se spală apoi cu alcool şi se usucă la etuvă la 100°C, timp de 3—4 ore.

Prepararea anhidridei borice

Anhidrida borică se prepară prin deshidratarea la topire şi fierbere a acidului boric. După răcire se obţine o masă sticloasă extrem de dură — zgîrie sticla — foarte greu de măcinat. Acest produs prezintă dezavantajul că, în timpul măcinării, se hidratează şi se impurifică.

Metoda propusă de Fernelius [3] de deshidratare în vid prin ridicarea progresivă a temperaturii pînă la 200°C, nu a dat rezultatele scontate; deşi nu se formează masa sticloasă — produsul rămînînd pulverulent — pulberea se aglomerează într-o oarecare măsură, fiind greu de scos din vasul de lucru. Metoda a precizat totuşi că există două trepte de deshidratare cînd temperatura rămîne constantă: prima treaptă în jurul temperaturii de 80°C, iar a doua în jurul temperaturii de 145°C. (Acestea variază în oarecare măsură cu vidul la care se lucrează). Modul de lucru dă o slabă productivitate; pentru 3 g H_3BO_3 este necesară peste o oră de încălzire la 200°C, în afară de timpul pînă cînd se ajunge la această temperatură.

A fost căutată o metodă nouă, care să îmbine avantajele lucrului sub vid cu agitarea care împiedică aglomerarea grăunţelor de anhidridă, permiţînd în acelaşi timp obţinerea unei productivităţi ridicate. Ea a fost găsită în domeniul aplicării tehnicii fluidizării la deshidratare. În principiu, operaţiunea se realizează astfel: într-un tub cu placă poroasă se pune acid boric de o anumită granulaţie şi — creînd vid deasupra stratului — se permite unei cantităţi mici de aer să intre pe sub placa poroasă. Aerul, în condiţiile presiunii scăzute şi temperaturii ridicate, îşi măreşte considerabil volumul, asigurînd astfel viteza de fluidizare pentru granulaţia respectivă. Lucrînd cu o granulaţie cuprinsă între 0,1—0,3 mm a fost asigurată o bună fluidizare, într-un reactor cu un diametru de 40 mm la un vid acceptabil pentru condiţiile lucrării, 5—6 mm Hg. Acest lucru depinde bineînţeles

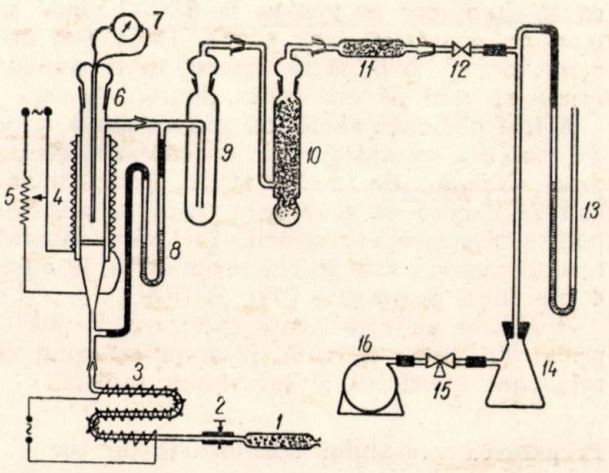


Fig. 1.

1 – cartuş cu silicagel; *2* – clemă Mohr; *3* – preîncălzitor 200 W; *4* – manta de încălzire 300 W; *5* – reostat; *6* – reactor de fluidizare ∅ 40 mm; *7* – termocuplu cu milivoltmetru; *8* – manometru diferenţial; *9* – trapă pentru pulbere; *10* – turn de uscare cu silicagel; *11* – cartuş cu P_2O_5 sau KOH; *12* – robinet; *13* – manometru U; *14* – vas de trompă; *15* – robinet cu trei căi; *16* – pompă de vid.

de capacitatea pompei de vid; în cazul relatat s-a lucrat cu o pompă cu debit de 4 m³/h. Instalaţia este reprezentată în fig. 1.

Funcţionarea instalaţiei este următoarea: aerul intră prin cartuşul *1* în care i se reţine umiditatea; reglat cu ajutorul clemei *2* trece în reactor, fluidizînd stratul de cristale de H_3BO_3. Aerul este preîncălzit în *3* iar stratul este încălzit cu mantaua *4*. Cu manometrul *8* se determină pierderea de presiune în strat — care, atunci cînd fluidizarea este perfectă, este maximă şi constantă. Aerul încărcat cu umiditatea din material este desprăfuit în trapa *9*, uscat în turnul *10* şi cartuşul *11* şi apoi aspirat de pompă. Temperatura stratului este controlată cu termocuplul şi milivoltmetrul *7*, iar presiunea din sistem cu manometrul în formă de U *13*. Pentru a obţine o indicaţie justă a temperaturii, în teaca termocuplului se pune puţin ulei de parafină. Şlifurile sînt unse cu unsoare de siliconi rezistentă la temperatură. În timpul lucrului, creşterea temperaturii nu trebuie să fie prea rapidă (în circa 30 min să ajungă la 80°C). Odată materialul ajuns la temperaturi în jurul a 90°C se observă o scădere pînă la 78—80°C, care se explică prin faptul că deshidratarea nu începe brusc, materialul încălzindu-se normal; însă odată începută reacţia, temperatura scade şi se menţine constantă pînă cînd este realizată prima treaptă de deshidratare. Încălzirea nu va fi modificată atît timp cît temperatura este constantă sau scade, deoarece, datorită supraîncălzirii, materialul se poate prinde de pereţi. Cînd se observă că temperatura începe să crească de la sine se măreşte treptat încălzirea prin reostat, astfel ca în două ore să ajungă la 230°C, unde se menţine constantă încă o oră. Dacă este necesar, pentru o bună fluidizare, în timpul lucrului se mai dă cîte puţin drumul la aer.

A fost obţinută anhidridă pulverulentă, uşor de scos din aparat şi uşor de mojarat, cu un grad avansat de deshidratare (apa rămasă sub 1%), ceea ce este întru totul satisfăcător pentru necesităţile lucrării. La scara laboratorului metoda este foarte productivă, în circa 4 ore fiind prelucrate 50 g H_3BO_3.

Analizele au fost făcute calcinînd la 500°C probe din B_2O_3 obţinută, pînă la constant, şi raportînd pierderea la cantitatea iniţială.

Prepararea eteratului trifluorurii de bor

Problema constă în obţinerea trifluorurii de bor, deoarece eteratul se formează prin simpla dizolvare a BF_3 în eter etilic. Reacţia de obţinere a trifluorurii:

$$6KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

a fost temeinic studiată de Rîss şi colaboratorii săi, în scopul de a determina condiţiile optime de concentraţie a reactanţilor, proporţia dintre ei şi temperatura, capabile să dea randamente maxime şi produs pur. A fost astfel stabilit ca acidul sulfuric să fie 99,5% sau, mai bine, oleum (acid 105%), acidul diluat provocînd apariţia de BF_3 hidratată, care reprezintă o pierdere. Studiind proporţiile dintre reactanţi s-a constatat că este necesar exces atît de B_2O_3, cît şi de H_2SO_4. Excesul de B_2O_3 este necesar pentru a diminua cantitatea de SiF_4, care se formează inevitabil atunci cînd se lucrează în aparatură de sticlă. Autorii [4] au determinat că excesul optim este de 50%, un exces mai mare nefiind recomandabil, deoarece conduce la apariţia oxifluorurii de bor $(BOF)_3$. În cazul cînd se lucrează cu oleum, producerea de $(BOF)_3$ este diminuată. Excesul de H_2SO_4 contribuie sensibil la creşterea randamentului reacţiei, reţinînd apa formată, care altfel ar hidrata BF_3, provocînd o pierdere. Excesul optim determinat este de 200%. Lucrînd cu excesele stabilite, la 180°C, randamentul este de 65% cînd acidul sulfuric este de 99,5% şi de 50% cînd este de 95,5%; cu oleum, la aceleaşi excese şi temperatură, randamentul este de 80%. Impurităţile din BF_3 sînt îndepărtate astfel: umiditatea se micşorează foarte mult prin răcirea gazelor într-un refrigerent. Acidul fluorhidric este reţinut într-o soluţie concentrată de B_2O_3 în H_2SO_4, care reţine şi SO_3. Deoarece BF_3 este solubilă în H_2SO_4, nu este recomandabil lucrul cu cantităţi mari de acid de spălare. Purificarea cea mai dificilă este de SiF_4, deoarece aceasta, avînd temperatura de fierbere apropiată de a BF_3, nu se separă bine prin eventuala distilare a BF_3 lichidă. În cazul cînd se obţine eterat, SiF_4 se separă uşor la distilarea acestuia. Eteratul se obţine prin dizolvarea BF_3 în eter etilic, conform reacţiei:

$$BF_3 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow (C_2H_5)_2O \cdot BF_3.$$

Eteratul este separat din soluţia eterică prin distilare. El este un lichid incolor, cu miros puternic acid, foarte higroscopic, care fumegă

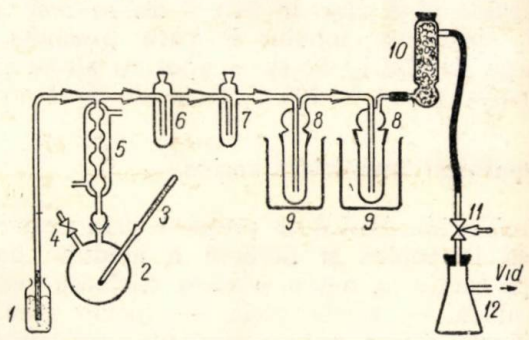


Fig. 2.

1 – închidere barometrică; *2* – vas de reacţie cu trei gîturi; *3* – termometru; *4* – robinet; *5* – refrigerent ascendent cu bule; *6* – vas spălător cu $H_2SO_4 + B_2O_3$; *7* – vas separator de picături cu vată de sticlă; *8* – vase de absorbţie; *9* – băi de răcire; *10* – turn de uscare cu cărbune activ; *11* – robinet cu trei căi; *12* – vas de trompă.

la aer, dînd o ceață de acid boric. Se solidifică la —50...—60°C și fierbe la 123—131°C, după cum indică diverși autori. După un repaos îndelungat, eteratul se închide uneori la culoare, datorită apariției unor produși încă neidentificați. Pentru obținerea eteratului trifluorurii de bor s-a lucrat în instalația din fig. 2.

Instalația funcționează astfel: balonul *2*, încărcat cu amestecul de reacție, este încălzit cu un bec de raze infraroșii pînă la 180—190°C, gazele degajate fiind răcite în refrigerentul *5* unde condensează toți produșii nevolatili la temperatura apei de răcire. Gazele trec prin spălătorul *6* conținînd H_2SO_4 saturat cu B_2O_3. Deoarece BF_3 este foarte solubilă în acid sulfuric, la spălare este utilizată o cantitate mică (circa 25 ml); pentru a mări eficacitatea spălării, în spălător se pun bile de sticlă. Trifluorura trece apoi prin separatorul *7*, unde vata de sticlă reține picăturile antrenate, și intră în vasele de absorbție *8*, răcite cu amestec de gheață și sare din cuvele *9*. Al doilea vas este prevăzut pentru a capta ceea ce eventual nu reține primul. Pentru absorbție se utilizează eter etilic p.a. Turnul de uscare are rolul de a reține eventualii vapori de eter cît și vaporii de apă din aerul ce ar pătrunde accidental pe la extremitatea instalației. În timpul lucrului se menține un vid slab, care elimină treptat aerul, ajutînd totodată curgerii gazelor. Vidul la care s-a lucrat a fost 710—720 mm Hg. Deși literatura recomandă ca instalația să fie în întregime sudată, acest lucru este dificil de realizat în acest caz. Legătura între aparate se face prin slifuri unse cu unsoare comună, unsoarea de siliconi — atacată de BF_3 — blocînd șlifurile. Randamentele obținute au fost apropiate de 65%.

Distilarea eteratului

Operațiunea este necesară pentru a separa eteratul de eter, SiF_4 și eventualii compuși de hidroliză. Distilarea a fost efectuată la presiune normală și la temperatura normală de fierbere de circa 130°C, fără să aibă loc o descompunere sensibilă a produsului. A fost utilizată o instalație Claisen obișnuită, îmbinată prin șlifuri unse cu unsoare comună pentru exsicator.

Prepararea fluorurii de calciu

Prepararea acestui produs nu este prea simplă; prin aplicarea diferitelor metode recomandate de literatura de specialitate [2, 10] se ajunge, fie la un precipitat gelatinos care se spală greu și se filtrează greu, fie la unul aproape coloidal, care nu este reținut pe filtru. Metoda care a dat rezultate este următoarea: într-o capsulă de platină se fierbe o cantitate de $CaCO_3$ acoperită cu apă distilată. În suspensia menținută fierbinte se pune HF 40% pînă nu se mai produce efervescență. Se urmărește permanent alcalinitatea mediului, menținînd un mic exces de carbonat. Suspensia de CaF_2 se decantează de lichid, se transvazează într-un pahar și se adaugă acid acetic 1 : 10 pentru a neutraliza excesul de carbonat. Neutralizarea se face încălzind și agitînd continuu. După ce efervescența încetează, se decantează lichidul, se mai adaugă o porțiune de acid acetic și se lasă, de preferință pînă a doua zi. Se filtrează după decantare cu apă distilată fierbinte. Precipitatul se usucă la 200°C timp de 2—4 ore.

Prepararea complexului $CaF_2 \cdot BF_3$

Complexul se prepară prin reacția dintre:

$$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3 + CaF_2 \longrightarrow CaF_2 \cdot BF_3 + (C_2H_5)_2O$$

Singura metodă găsită în literatură este cea indicată de R. Paris [8] și colaboratorii săi. Principiul metodei este următorul: deoarece încălzind direct eteratul cu fluorură se formează cruste care împiedică ca reacția să fie completă, a fost căutat un mediu lichid în care să se poată crea o suspensie de fluorură și eterat care, fiind astfel divizate, vor reacționa în timpul încălzirii. Acest mediu este ciclohexanul, nemiscibil cu niciunul dintre reactanți și cu o densitate mai mică decît ambii, astfel că și eteratul și fluorura sînt acoperite de un strat de ciclohexan. Punctul de fierbere al ciclohexanului este la 78°C, sub cel al eteratului, care este astfel împiedicat să se evapore. În timpul fierberii, din cauza agitației termice, se produce o divizare a reactanților, urmată de reacția dintre ei. Operația se face într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux și termometru. Îmbinările se fac prin șlifuri unse cu cîteva picături de eterat. Reactanții sînt în proporție stoechiometrică, iar ciclohexanul în exces cu 2—3 cm față de nivelul reactanților. Randamentul reacției este de circa 80%.

Amestecul este menținut circa 24 ore la temperatura de fierbere a ciclohexanului. Prin introducerea unei baghete în masa de pulbere se poate verifica dacă reacția este completă: scoasă la aer, ea mai fumegă dacă mai există eterat nereacționat. După terminarea reacției, complexul este filtrat pe pîlnie cu placă de sticlă poroasă, fiind spălat cu eter și uscat la etuvă, la 120°C, timp de 24 ore.

Analiza spectrală a produsului a determinat că impuritățile se găsesc în următoarele limite de concentrații:

Fe: 10^{-3}—10^{-2}%; Cu: 10^{-3}—10^{-2}%; Si: 10^{-3}—10^{-2}%; Al: 10^{-2}—10^{-1}%; Mg: 10^{-1}—1%; Mn: 10^{-3}—10^{-2}%.

Aceşti cationi fiind legaţi sub forma de fluoruri care la 250°C nu se descompun, produsul corespunde scopului propus.

BIBLIOGRAFIE

1. Topciev A. V., Zagorodnîi S. V., Pauşkin J. M., Fluorura de bor şi compuşii ei utilizaţi direct drept catalizator în chimia organică, Ed. Acad. U.R.S.S., Moscova, 1956.
2. Pascal P., Nouveau traité de chimie minerale, Ed. Masson, Paris, 1958.
3. Fernelius W., Inorganic Synthesis, vol. II, Ed. Mc. Graw Hill New-York — London, 1946.
4. Rîss I. G., Chimia fluorului şi a compuşilor săi anorganici, G. I. H., Moscova, 1956.
5. Bistline J., Jr., The review of scientific instruments, vol. *19*, 1948, nr. 12, p. 842—845.
6. Oriente O. J. şi Vizsolyi E. I., Il Nuovo Cimento, vol. *5*, 1957, nr. 6, p. 1722.
7. Paris R. şi Georgen D., Bull. Soc. Chim. France, nov. dec. 1952, p. 1 078.
8. Paris R., Trodot G., Laurent S. F., Bull. Soc. Chim. France, ian. 1954, p. 142.
9. Caillat, Bull. Soc. Chim. France, 1950, p. 1295.
10. Bauer G., Handbuch der präparativen anorganischer Chemie Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1954.

OXIDAREA XILENILOR

J. Herşcovici, Eufrosina Meroiu şi Elena Corlăteanu

Producţia industrială de fibre sintetice de polietilentereftalat utilizează dimetiltereftalatul, solubil în etilenglicol şi mai uşor de purificat decît acidul tereftalic. Sinteza polietilentereftalatului din acid tereftalic şi carbonat de etilenă (în care este solubil) va deveni interesantă industrial cînd va fi rezolvată şi problema purificării acidului ca atare.

Producţia de dimetiltereftalat — respectiv de acid tereftalic — se bazează pe oxidarea *p*-xilenului. Aceasta ridică două probleme: sursa de materie primă şi căile de oxidare. Întreprinderile pentru obţinerea produselor aromatice din benzine vor crea posibilitatea producerii *p*-xilenului de calitatea şi în cantitatea corespunzătoare. Problema oxidării rămîne însă deschisă şi face obiectul a numeroase cercetări.

Datorită complexităţii sale, reacţia de oxidare în fază lichidă a hidrocarburilor este un proces dificil de studiat, fiind alcătuit dintr-un mare număr de stadii macroscopice paralele şi succesive, independente şi conjugate [1]. Deşi, în cazul oxidării cu oxigen molecular, mecanismul radicalic înlănţuit este demonstrat [2], numeroase aspecte — printre care, de exemplu, dificultatea oxidării celei de-a doua grupe metilice a xilenilor — mai trebuie clarificate. În timp ce prima grupă metil se oxidează relativ uşor cu aerul în prezenţa catalizatorilor uzuali, acidul toluic format trece greu mai departe în acid ftalic, cerînd, fie transformarea carboxilului într-un derivat funcţional (ester, amidă, nitril), fie oxidanţi foarte energici. Indicaţiile recente [3] privind posibilitatea obţinerii într-o singură treaptă a acizilor ftalici din xileni au condus la studierea sistematică a acestui proces de mare importanţă industrială.

Metoda nouă de oxidare într-o singură treaptă a xilenilor la acizi ftalici se caracterizează prin întrebuinţarea unor catalizatori pe bază de metale tranziţionale activate cu compuşi cu halogen. Conversiile şi randamentele în acizi ftalici sînt foarte înalte şi procesul decurge cu viteză relativ mare.

Datele prezentate în această notă nu reprezintă varianta tehnologică optimă. Există sisteme de parametri pentru transformarea cvasitotală a xilenilor în acizi ftalici. Aceste sisteme sînt însă nivelatoare: prin modificarea condiţiilor pot fi mai clar sesizate caracteristicile reacţiilor studiate şi pot fi stabilite anumite secvenţe.

I. Partea experimentală

Oxidarea cu aer a fost efectuată în soluţie pînă la 45% xilen (în acid acetic glacial).

Materii prime. Izomerii xilenici au fost izolaţi din concentrate xilenice şi purificaţi prin cristalizări fracţionate repetate. Celelalte substanţe organice utilizate au fost, fie p.a. originale, fie sintetizate în laborator si purificate pînă la indice de refracţie constant. Compuşii anorganici au fost substanţe p.a.

Aparatură. Oxidările au fost efectuate în instalaţii metalice construite din oţel V2A şi prevăzute cu aparatură de măsură şi dispozitive de scos probe.

Metode de analiză. Au fost aplicate metodele uzuale de analiză pentru dozarea acizilor aromatici dicarboxilici în prezenţa acizilor monocarboxilici prin diferenţă de solu-

bilitate, metode verificate pe amestecuri sintetice. Pentru ceilalţi indici au fost aplicate metodele curente.

II. Rezultate şi discuţie

Este cunoscută acţiunea acceleratoare a unor ioni de halogenură în reacţii înrudite cu cea studiată. Adiţia oxidativă a mercaptanilor şi tiofenolilor la olefine, cu formare de β-hidroxisulfoxizi, este puternic accelerată de prezenţa ionilor Cl^- şi Br^-. Ionii de clorură şi bromură au şi ei un marcat efect accelerator asupra reacţiilor de autooxidare a acizilor sulfinici, a tetralinei şi a ciclohexenei, în timp ce ionii de iod, ca şi în cazul precedent, inhibă aceste reacţii [4].

În absenţa compuşilor cu halogeni, oxidarea cu aer a xilenilor puri sau în soluţie acetică, în prezenţa ionilor de metale tranziţionale, se opreşte la acid toluic, cu formarea de cantităţi mici de acizi ftalici. Acest fapt este valabil pentru compuşi ai cobaltului, manganului, molibdenului şi amestecurile lor. Conversia de acid ftalic este plafonată la 8—10%, indiferent de condiţiile de lucru (presiune, temperatură, concentraţie de catalizator etc.). Reactiile au perioade de inducţie de la cîteva minute la cîteva ore, în funcţie de substanţă şi condiţiile de lucru.

Adăugînd, pe lîngă sarea de metal tranziţional, un compus cu halogen (bromură de amoniu), reacţia îşi modifică desfăşurarea. Perioada de inducţie dispare şi conversiile la acizi ftalici cresc foarte mult; pentru catalizatorii conţinînd Mn sau Co se obţin cele mai sensibile creşteri ale conversiei (de la circa 5% la peste 75% cu Mn şi la peste 50% cu Co). Activitatea catalitică a celorlalte metale este — în sistemul de conditii ales — puţin modificată, mai evidentă fiind înlăturarea perioadei îndelungate de inducţie a compusilor cu molibden. Fierul, în urme, are o puternică acţiune inhibitoare (tabela 1).

Dintre halogeni, activitatea catalitică este caracteristică bromului (tabela 2). Fluorul şi iodul — ca ioni F^- şi I^- — inhibă reacţia. Derivatii organici ai iodului şi clorului nu influenţează oxidarea, în timp ce ionii de clor au o slabă actiune acceleratoare, ridicînd puţin conversia în acid ftalic (la circa 10%) şi sensibil cea în acid toluic (la peste 60%).

Unul dintre cele mai interesante rezultate este faptul că orice compus al bromului, atît organic cît si anorganic, partial solubil în mediul de reactie, ridică activitatea catalitică a ionilor de mangan. Apar însă anumite diferente de reactivitate pe care sistemul de condiţii ales le pune în evidenţă.

Activitatea cea mai ridicată o prezintă ionii de bromură, indiferent de cationi, ridicînd conversia în acizi ftalici de la circa 5% la peste 75%. O activitate înaltă prezintă şi bromaţii (tabela 3).

Tabela 1

ACTIVITATEA CATALITICĂ A DIVERSELOR METALE

p-xilen—0,33 moli; acid acetic—0,83 moli; 20 at; 180°C.

Catalizator				Conversie, %	
Componenta I	moli. 10^3	Componenta II	moli. 10^3	Acid *p*-toluic	Acid tereftalic
Acetat de cobalt	2,9	—	—	41	4,8
Acetat de mangan	2,9	—	—	40,8	7,3
Molibdat de amoniu	2,9	—	—	—*	—*)
Acetat de cobalt	1,45				
Acetat de mangan	1,45	—	—	45	9,4
Acetat de cobalt	2,9	Bromură de amoniu	4,5	28,5	52,2
Acetat de mangan	2,9	Bromură de amoniu	4,5	9,3	74,3
Molibdat de amoniu	2,9	Bromură de amoniu	4,5	12,7	2,5

*) Perioada de inducţie peste 2 ore.

Tabela 2

ACTIVITATEA CATALITICĂ A DIFERIŢILOR HALOGENI

p-xilen — 0,38 moli; acid acetic — 0,83 moli; acetat de mangan — $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ moli; 20 at; 180°C.

Compus cu halogen	moli, 10^3	Conversie, %	
		Acid *p*-toluic	Acid tereftalic
Fluorură de amoniu	4,5	—*)	—*)
Clorură de amoniu	4,0	61,5	10
Clorbenzen	4,0	38	4,6
Clorură de benzil	4,0	34,6	5,8
Bromură de amoniu	4,5	9,3	74,3
Iodură de amoniu	4,5	—**)	—**)
Iodbenzen	4,5	38,6	4,6

*) Nici o transformare după 4 ore.

**) Nici o transformare după 1,5 ore.

Tabela 3

ACTIVITATEA CATALITICĂ A DIVERŞILOR COMPUŞI CU BROM

p-xilen — 0,38 moli; acid acetic — 0,83 moli; acetat de mangan — $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ moli; 20 at; 180°C.

Compus cu brom	moli, 10^3	Conversie, %	
		Acid *p*-toluic	Acid tereftalic
Bromură de amoniu	4,5	9,3	74,3
Bromat de potasiu	4,5	30,6	52,2
Bromură de *n*-butil	4,5	59	26,4
Brombenzen	4,5	45,4	14,5
α-Bromnaftalina	4,5	23,4	57

Dintre bromurile organice, derivaţii stabili — de exemplu, α-bromnaftalina — prezintă o activitate ridicată, conversia în acizi ftalici crescînd la circa 60%. Foarte curios se comportă brombenzenul, care în condiţiile

Tabela 4

OXIDAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Acid acetic — 0,83 moli ; acetat de mangan — $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ moli ; bromură de amoniu — $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ moli ; 20 at ; 180°C.

Hidrocarbură	moli	Conversie, %	
		Acid monocarboxilic	Acid dicarboxilic
p-xilen	0,38	9,3	74,3
m-xilen	0,38	39,3	45
Amestec 1 : 1 *m*-*p*-xilen	0,38	2,9	57
Etilbenzen	0,38	53*)	—

*) Acid benzoic

alese, spre deosebire de bromnaftalină, măreşte conversia în acizi ftalici doar la 14%.

Ionii de brom — introduşi ca bromură de amoniu — suferă rapid transformări în decursul reacţiei. Din primele minute ale oxidării, concentraţia în ioni Br⁻ scade (fig. 1)

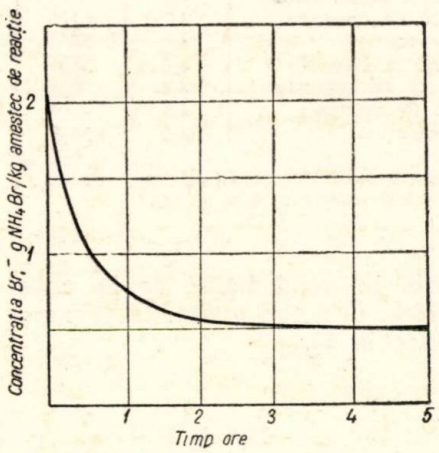


Fig. 1. Variaţia concentraţiei ionilor de bromură.

şi bromul poate fi regăsit sub alte forme, fie în compuşi oxigenaţi, fie în derivaţi organici. Compuşii organici ai bromului nu par a suferi transformări de acest tip. Conţinutul în oxigen activ al amestecului de reacţie, dozat ca total de peroxizi, hidroperoxizi şi peracizi, creşte la începutul oxidării, tinzînd apoi spre plafonare (fig. 2). Curba consumului de oxigen (fig. 3) este caracteristică acestui tip de reacţii : practic nu există perioadă de inducţie (aşa cum apare în cazul absenţei compuşilor cu halogen), iar spre sfîrşitul reacţiei absorbţia de oxigen scade notabil. Bioxidul

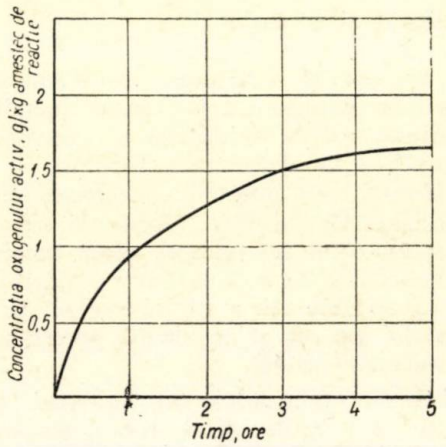


Fig. 2. Variaţia concentraţiei oxigenului activ în amestecul de reacţie.

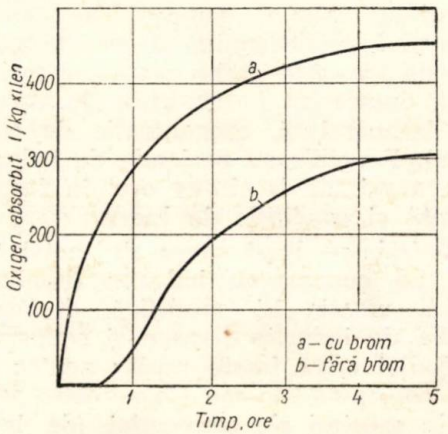


Fig. 3. Consumul de oxigen.

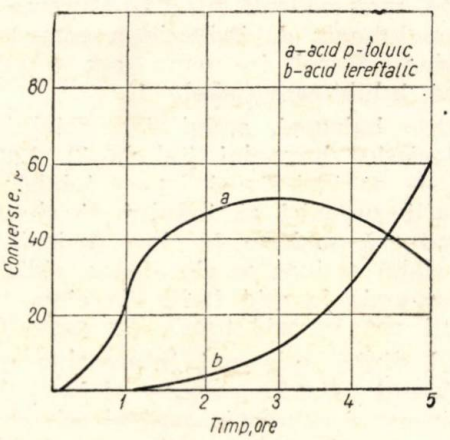


Fig. 4. Formarea acizilor *p*-toluic şi tereftalic.

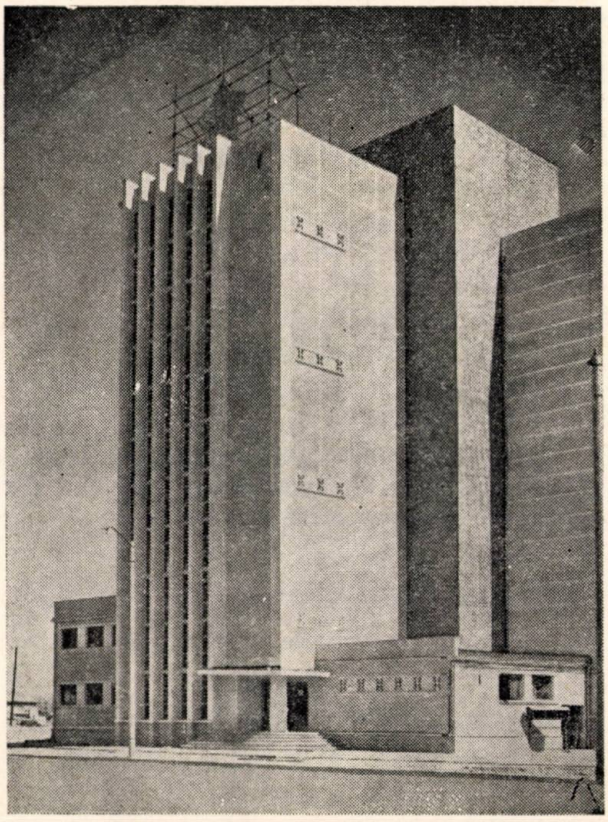
de carbon format reprezintă o fracţiune neînsemnată a oxigenului consumat.

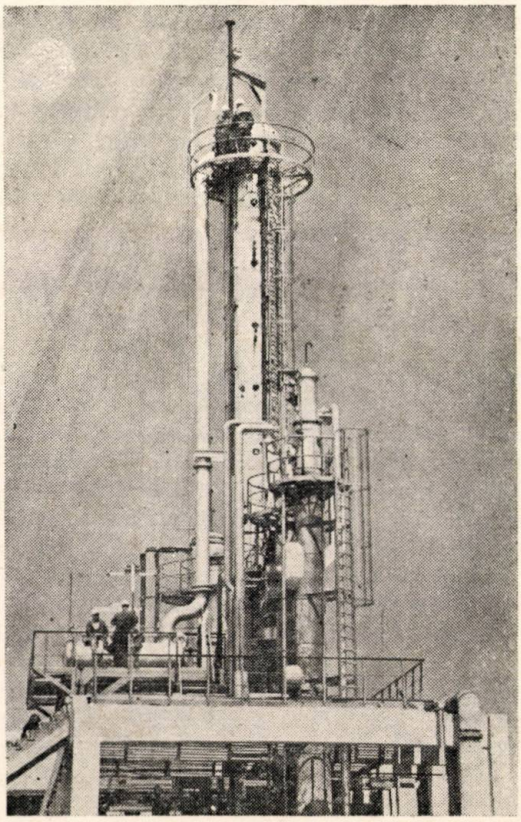
Urmărirea formării acizilor toluici şi ftalici arată că acidul toluic apare imediat după începerea reacţiei şi concentraţia sa creşte rapid pînă la un plafon corespunzător conversiei de 50—55%. La o anumită concentraţie de acid toluic începe formarea acizilor ftalici, a căror concentraţie creşte rapid spre valorile finale date de conversiile respective (fig. 4).

Datele din tabela 4 arată versatilitatea procedeului, care poate fi aplicat — cu mici modificări — la obţinerea tuturor acizilor carboxilici aromatici prin oxidarea izomerilor xilenici individuali şi în amestec, a toluenului, a etilbenzenului, etc. şi la obţinerea altor clase de compuşi oxigenaţi.

BIBLIOGRAFIE

1. Knorre D., Maizus Z., Obuhova L., Emanuel N., Uspehi Himii *26*, 1957, p. 416.
2. Semenov N. N., „O nekatorîh problemah himicescoi kinetiki i reacţionnoi sposobnosti". Izdat. Akad. Nauk SSSR, Moscova, 1958, ed. II, p. 255.
3. Burney D., Weisemann G., Fragen N., Vth World Petroleum Congress, New-York, iunie 1959, Section IV, paper 17.
4. Bredereck H. şi alţii, Angew. Chem. *70*, 1958, p. 73; Angew. Chem. *70*, 1958. p. 503; Chem. Ber. *93*, 1960. p. 2 415.





UZINA DE FIBRE SINTETICE SĂVINEŞTI

OBȚINEREA BURETELUI DE TITAN PE CALE MAGNEZIOTERMICĂ

Ing. R. Bădoiu, ing. Gabriela Geller și ing. Elena Cățoiu

Începînd din anul 1940, cînd a fost pus la punct procedeul Kroll de obținere a titanului metalic prin reducerea tetraclorurii de titan cu magneziu metalic, industria titanului a cunoscut un ritm impetuos de dezvoltare. Caracteristicile fizice, chimice și mecanice ale titanului metalic — printre care : densitate mică, rezistență ridicată la coroziune, rezistență mecanică mare, punct de topire ridicat, conductibilitate termică și coeficient de dilatare scăzut — l-au impus, cu toată tehnologia complicată și prețul de cost relativ ridicat, ca un metal de construcție de mare perspectivă.

În U.R.S.S. există un vast program de cercetare în domeniul metalurgiei titanului. În fiecare laborator metalurgic mai important lucrează pînă la 30 de cercetători în acest domeniu. Patru laboratoare mari (apartinînd institutului „Baikov" al Academiei de Științe a U.R.S.S., Institutului Unional pentru Metalurgia Neferoasă, Institutului de Cercetări pentru Materiale Aeronautice și Institutului de Metale Rare din Moscova) sînt profilate și utilate pentru cercetări asupra titanului.

Uniunea Sovietică produce în prezent importante cantități de burete de titan. O atenție deosebită se acordă studiilor privind topirea titanului și metalurgia pulberii de titan.

Domeniile de utilizare a titanului sînt foarte variate.

În industria aeronautică, titanul și aliajele sale sînt utilizate pentru construcția motoarelor de avion, a turbinelor, a camerelor de combustie pentru turbopropulsoare, a fuzelajelor etc. Datorită proprietăților sale fizico-mecanice remarcabile și rezistenței la coroziunea gazelor de eșapament, a aburului, uleiului și apei de mare, titanul și-a cucerit un loc de seamă în industria construcțiilor navale, unde servește la construcția motoarelor Diesel pentru submarine, a elicelor condensatoarelor, țevilor de eșapament etc. În industria transporturilor se confecționează din titan transmisiile, pistoanele și osiile pentru vagoane de cale ferată. În ultimul timp, titanul este utilizat în construcția aparaturii chimice, unde a intrat în competiție cu oțelurile inoxidabile. Dintre aplicațiile cele mai importante sînt :

— căptușirea autoclavelor din oțel inoxidabil ;

— robinete și vane antiacide de dimensiuni mari ;

— teci pentru termocupluri ;

— corpuri și rotoare de pompe centrifuge pentru cloruri organice și anorganice ;

— conducte pentru gaze și lichide ;

— serpentine de răcire și schimbătoare de căldură de dimensiuni mari ;

— injectoare pentru vapori cu conținut de HCl ;

— site de filtrare ;

— aparate de analiză ;

— recipiente pentru metale topite ;

— electrozi de titan platinat (cu aplicații largi în industria clorosodicelor, galvanotehnică, protecția catodică contra coroziunii, electroforeză și electrodializă industrială, etc.). În domeniul electrotehnicii, titanul servește la fabricarea redresoarelor pentru temperaturi înalte (350—400°C) și pentru armarea cablurilor, iar în radioelectronică este utilizat ca material de construcție pentru antene etc. Industria petroliferă folosește titanul pentru construcția părților subterane ale sondelor și conductelor de petrol ; în industria alimentară se confecționează din titan utilaje și vase de reacție pentru prelucrarea sucurilor de fructe și a altor produse alimentare. Titanul și aliajele sale mai au aplicații în industria instrumentelor chirurgicale, industria materialelor piroforice, etc. Micșorarea prețului de cost și ameliorarea calității metalului vor crea deci posibilități de utilizare a titanului în cele mai diferite domenii ale tehnicii moderne. În acest sens au fost efectuate cercetări și în țara noastră.

Descrierea procesului de obținere a buretelui de titan pe faze și aparate

1. Reacții chimice

Considerații termodinamice. Tetraclorura de titan este un compus foarte stabil și deci reacția de descompunere :

$$TiCl_4 \rightarrow Ti + 2Cl_2$$

$$F^\circ = 175\,600 - 29{,}13\ T$$

este posibilă numai la temperaturi extrem de ridicate.

Conform ecuației :

$$TiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Ti + 4HCl$$

$$F^\circ = 87\,700 - 35{,}8\ T$$

reducerea cu hidrogen — în special în prezența unui exces de hidrogen — este posibilă la circa 2000°C.

Cu toate acestea, reacțiile $TiCl_4$ cu sodiu și magneziu :

$$TiCl_4 + 4Na \rightarrow Ti + 4NaCl$$

$$F^\circ = -226\,200 + 65{,}2\ T$$

respectiv :

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$
$$F^\circ = -129\,200 + 45\,T$$

sînt extrem de exoterme, şi constituie deci posibilităţi de obţinere a titanului metalic la temperaturi mult mai scăzute decît în cazul reducerii cu hidrogen.

2. Descrierea instalaţiei

A. Instalaţia pentru obţinerea buretelui de titan este alcătuită din :

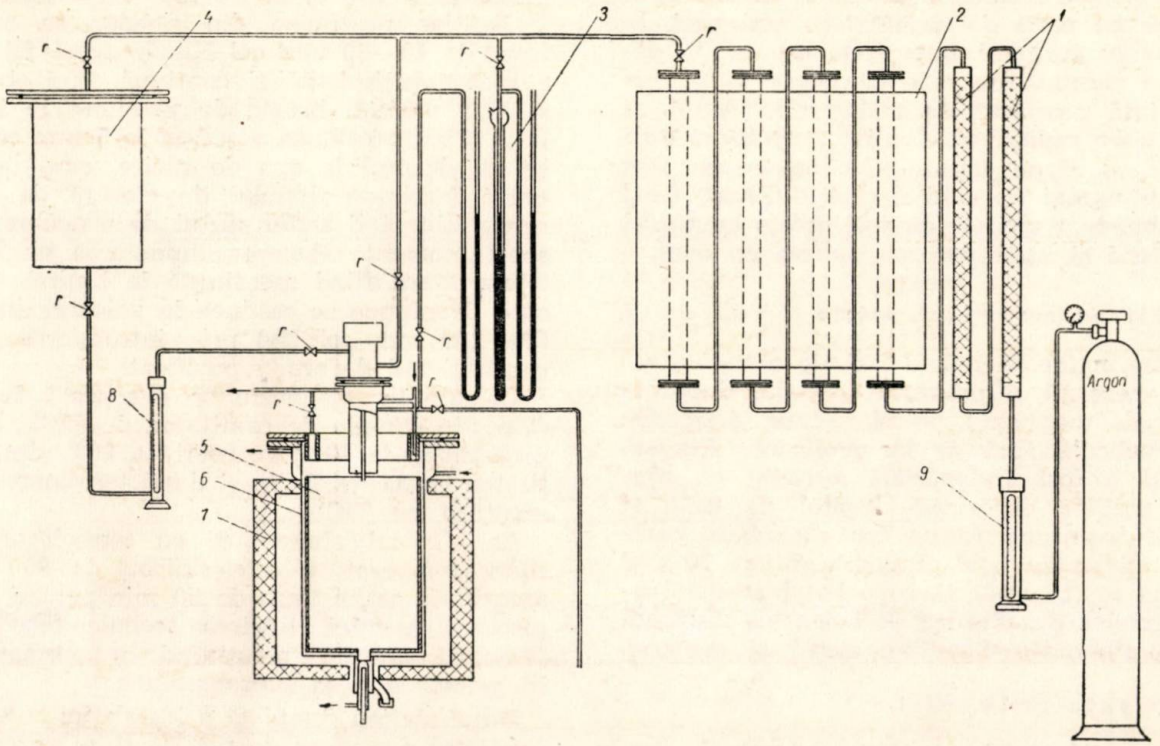


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru obţinerea buretelui de titan :
1 – coloană de uscare ; *2* – baterie de cuptoare pentru purificarea argonului ; *3* – tablou pentru măsurarea şi reglarea presiunii ; *4* – vas de alimentare pentru tetraclorura de titan ; *5* – creuzet ; *6* – reactor ; *7* – cuptor ; *8, 9* – rotametre ; *r* – robinete.

a) instalaţia de purificare a argonului ;

b) reactorul, care cuprinde un vas de reacţie de formă cilindrică confecţionat din tablă V2A de 2 mm şi un creuzet cilindric din tablă de fier, prevăzut la partea inferioară cu un ştuţ de racordare la sistemul de evacuare a clorurii de magneziu din reactor.

c) vasul pentru tetraclorură de titan ;

d) tabloul de comandă prevăzut cu aparate de măsură şi control termic al întregii instalaţii, completate cu semnalizare optică şi cu dispozitive de măsurare, control şi reglare a presiunii.

B. Instalaţia de concasare şi măcinare.

C. Instalaţia de purificare prin leşiere.

Leşierea are loc în vase de sticlă, completate cu agitator de laborator cu turaţie variabilă. Filtrarea şi spălarea sînt realizate cu ajutorul unei centrifuge cu tambur.

Modul de lucru

În majoritatea cazurilor, impurităţile din produsul finit provin fie din materia primă folosită (magneziu, $TiCl_4$, argon), fie din instalaţie. Din acest motiv, înainte de începerea lucrului se dă o atenţie deosebită pregătirii instalaţiei şi materiilor prime.

Pregătirea instalaţiei

La temperaturile la care are loc reducerea (800—950°C), titanul rezultat reacţionează

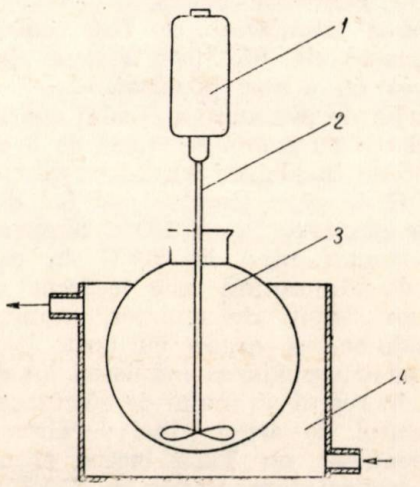


Fig. 2. Dispozitivul de leşiere :
1 – motoraş electric ; *2* – agitator ; *3* – vas pentru leşiere ; *4* – baie de răcire.

violent cu oxidul de fier, motiv pentru care este foarte important ca interiorul reactorului să fie complet lipsit de particule de rugină. Au fost folosite trei metode pentru îndepărtarea ruginii :

1. Reducerea cu hidrogen la circa 750—800°C.

2. Decaparea cu acid clorhidric diluat 10%.

3. Curățarea mecanică (polisare cu șmirghel și perii de sîrmă).

Reducerea cu hidrogen este foarte eficace, prelungind însă fluxul tehnologic cu circa 5 ore. În mod curent, reactorul se curăță prin polisare cu perii de sîrmă și cu șmirghel. În cazul unei curățări imperfecte este utilă decaparea chimică cu acid clorhidric 10%, urmată însă neapărat de spălare abundentă cu apă, uscare rapidă cu alcool și acetonă și apoi frecare cu cîrpe uscate. Conductele au fost curățate numai cu acid clorhidric diluat, fiind apoi abundent spălate cu apă, uscate cu alcool și acetonă și apoi puternic suflate cu azot.

Pregătirea materiei prime

Dintre materiile prime utilizate numai magneziul necesită o pregătire specială, deoarece barele de magneziu folosite erau acoperite cu o peliculă fină de lac protector. Această peliculă a fost îndepărtată mecanic cu ajutorul periilor de sîrmă. Stratul de oxid și azoturâ eventual format pe suprafața barei a fost spălat cu acid clorhidric diluat 10% și apoi cu multă apă. Uscarea barei și dizolvarea urmelor de clorură de magneziu formată la suprafață s-a făcut cu alcool și acetonă.

Tehnologia reducerii

După ce instalația a fost curățată de impuritățile mecanice printr-una din metodele descrise mai sus, se încarcă cantitatea necesară de magneziu, după care se face montajul cu toate legăturile anexă.

Purjarea instalației se face cu ajutorul unei pompe de vid prin golirea de aer și umplerea cu argon purificat.

Operația de evacuare a aerului din instalație și umplerea cu argon se repetă de 3 ori, după care începe încălzirea lentă a reactorului pînă la 200°C, în care timp se mai fac două operații de purjare. De la 200°C temperatura se ridică treptat pînă la 750°C, în care timp vasul de alimentare este încărcat cu $TiCl_4$ printr-un sistem de montjus, suprapresiunea realizîndu-se cu argon purificat. Debitul de argon pentru purjarea instalației nu depășește 10 l/h, în restul timpului de efectuare a reacției debitul de argon fiind de circa 0,5 l/h.

Alimentarea cu $TiCl_4$ începe numai după ce s-a realizat temperatura de 750°C în reactor. Reacția fiind puternic exotermă, alimentarea trebuie făcută cu grijă, astfel încît temperatura să rămînă în limitele de 800—900°C. În acest scop, se reduce încălzirea exterioară.

Debitul mediu de alimentare cu $TiCl_4$ este de 1,5—2 l/h.

În timpul procesului de reducere, clorura de magneziu rezultată în reacție este evacuată pe la partea inferioară a reactorului. În acest scop se oprește apa de răcire și se încălzește ștuțul de evacuare cu un bec suplimentar, pînă cînd dopul de magneziu și clorură de magneziu care umple ștuțul se topește și se scurge. În timpul operației de evacuare a $MgCl_2$ se oprește alimentarea cu $TiCl_4$, iar presiunea din reactor se micșorează la 40—60 mm col Hg. În acest fel evacuarea este liniștită și continuă, fără stropiri și fără variații bruște de presiune în instalație. Cînd presiunea a scăzut la 5 mm col Hg se dă drumul la apa de răcire, care favorizează formarea dopului de clorură de magneziu, obturînd astfel ștutul de evacuare. Din acest moment reîncepe alimentarea cu $TiCl_4$, temperatura fiind menținută în limitele indicate. Presiunea se readuce la valoarea inițială (70—100 mm col Hg) prin introducerea unei cantități noi de argon purificat.

Clorura de magneziu se evacuează în trei etape, în funcție de cantitatea de $TiCl_4$, după consumarea a 40%, respectiv a 80% din cantitatea totală de $TiCl_4$, și după terminarea alimentării cu $TiCl_4$.

La sfîrșitul alimentării cu tetraclorură de titan, temperatura este ridicată la 950°C și menținută astfel timp de 90 min pentru completarea reacției. Răcirea trebuie făcută cu deosebită atenție, menținînd în permanență în reactor o mică suprapresiune.

După răcirea completă a instalației se scoate creuzetul din vasul de reacție și se evacuează buretele de titan din interior prin ciocănirea pereților creuzetului și răsturnare (creuzetul are formă ușor tronconică pentru a ușura evacuarea). Buretele de titan obținut se introduce într-un exsicator cu vid unde se păstrează pînă la prelucrare.

Parametrii stabiliți în procesul de reducere sînt :

— presiunea de regim, mm col Hg	70—100
— temperatura de regim în reactor, °C	850—950
— temperaturile în bateria de purificare a argonului :	
— cuptorul *1*	350°C
— cuptorul *2*	550—600°C
— cuptorul *3*	550—600°C
— cuptorul *4*	900—950°C
— presiunea în bateria de purificare a argonului, kg/cm²	0,5—1,0
— numărul de evacuări de $MgCl_2$	3.

Buretele de titan obținut a fost concasat într-un concasor cu fălci, apoi măcinat în mori cu discuri, granulația finală fiind de 3—5 mm. Materialul astfel prelucrat a fost purificat prin leșiere.

Leşierea

Literatura de specialitate indică numeroase reţete pentru purificarea buretelui de titan prin leşiere cu soluţii diluate de acizi minerali (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Pentru fixarea hidrogenului degajat în cursul reacţiei dintre impurităţile conţinute în buretele de titan brut (magneziu în exces şi $MgCl_2$) şi acizii de leşiere se adaugă diverşi oxidanţi.

Leşierile se efectuează în una sau două etape, utilizînd burete de titan cu granulaţia de 3—5 mm şi folosind un raport solid : lichid de la 1 : 5 pînă la 1 : 22. De obicei se lucrează la temperatura camerei sau la temperaturi ceva mai ridicate (25—60°C). Durata de leşiere variază, pentru diferitele reţete, între 30 min şi 4 ore. Materialul leşiat poate fi uscat, fie în aer la 60°C, fie în atmosferă de gaz inert sau în vid la temperaturi mai ridicate (150—250°C).

Buretele leşiat prezintă o duritate Brinell de 120—220.

Modul de lucru

Buretele de titan, cu granulaţie de 3—5 mm, se introduce în porţiuni mici şi sub agitare energică în vasul care conţine soluţia de leşiere — răcit la exterior cu apă, pentru menţinerea temperaturii la 25—30°C. Răcirea este necesară deoarece reacţia de dizolvare a impurităţilor (Mg şi $MgCl_2$) este puternic exotermă, la temperatură ridicată absorbţia gazelor (H_2 şi O_2) de către burete fiind mai intensă.

După 4 ore de leşiere, materialul este lăsat să decanteze, după care este spălat cu apă prin decantare. Spălarea se consideră terminată odată cu dispariţia ionului clor din apele de spălare. Buretele leşiat şi spălat a fost uscat în aer, în etuvă, la 60°C, timp de 3 ore şi depozitat în exsicatoare de sticlă, sub vid.

Randamentul de transformare calculat după faza de leşiere este cuprins între 90—95%.

Datele obţinute în experienţele noastre se apropie de cele indicate în literatură (tabela 1). Fierul — impuritatea care a creat cele mai multe dificultăţi — a putut fi redus sub limitele cerute de literatură printr-o îngrijită curăţare a instalaţiei şi o conducere atentă a procesului tehnologic. Azotul conţinut în burete se apropie de condiţiile cerute pentru buretele de titan tehnic. Printr-o purificare atentă a argonului, conţinutul de azot poate fi redus pînă la concentraţia admisibilă. Literatura nu menţionează conţinutul de oxigen în buretele de titan ; el este totuşi în limitele admise pentru titanul topit.

Clorul şi magneziul sînt în limitele admise. Prezenţa lor în concentraţii mai mari în această fază nu constituie o dificultate, dat fiind că, în timpul procesului de topire, conţinutul lor scade apreciabil datorită volatilizării.

Produse secundare

Singurul produs secundar rezultat, atît în procesul de reducere, cît şi în procesul de leşiere, este clorura de magneziu. În procesul reducerii rezultă o clorură de magneziu anhidră, evacuată chiar în timpul procesului în proporţie de 74—80%. Cînd evacuarea nu este bine condusă, clorura de magneziu anhidră conţine 1—2% titan şi 4—5% magneziu.

Conform indicaţiilor din literatura de specialitate, clorura de magneziu poate fi valorificată prin electroliza sării topite cu obţinerea magneziului metalic — utilizabil în procesul de reducere a $TiCl_4$ — şi a clorului — utilizabil în procesul de clorurare a TiO_2 la $TiCl_4$. Magneziul obţinut prin electroliza sării rezultate în procesul de reducere este foarte pur, fiind recomandată folosirea lui ca agent reducător în procesul de obţinere a buretelui de titan.

Clorura de magneziu obţinută în soluţiile de leşiere poate fi utilizată pentru obţinerea magneziului metalic şi a clorului, însă numai după ce a fost separată şi purificată prin cristalizare şi apoi anhidrizată.

Metode de analiză

Analiza argonului

Pentru determinarea oxigenului din argon a fost folosită metoda colorimetrică, bazată pe oxidarea ionului cupros la ion cupric, care

Tabela 1

CARACTERIZAREA PRODUSULUI FINIT COMPARATIV CU LITERATURA ŞI CU DATELE OBŢINUTE

Proveniența	%						
	Ti	Fe	N_2	O_2	Cl	Mg	C
Date din literatură		0,02—0,3	0,02—0,07	0,02—0,2	—	—	0,02—0,1*
	99,3	0,3	0,03	—	0,15	0,1	0,05
	99,3	0,25	0,03	—	0,15	0,5	0,07
	—	0,2	0,04	0,12	—	0,12	0,10*
Date obţinute	98,6—99,3	urme—0,21	0,08—0,2	0,06—0,3	0,08—0,3	0,45—0,6	—

*) Datele se referă la titan topit.

formează cu amoniacul combinaţii complexe colorate în albastru. Intensitatea coloraţiei obţinute se compară cu coloraţia unei soluţii standard.

Determinarea azotului în argon se face prin metoda absorbţiei pe litiu metalic. Litiul absoarbe azotul la presiunea de 450—500 mm col Hg şi temperatura de 180—200°C. Concentraţia azotului în argon se calculează în raport cu variaţia presiunii gazului din aparat după absorbţie. Eroarea analizei, citită cu ochiul liber, este de $\pm 1\%$ (în volume) şi 0,05% citită la catetometru.

Analiza celorlalte materii prime — $TiCl_4$ şi magneziu metalic — a fost efectuată pe cale spectrală de către laboratorul de analize.

Concluzii

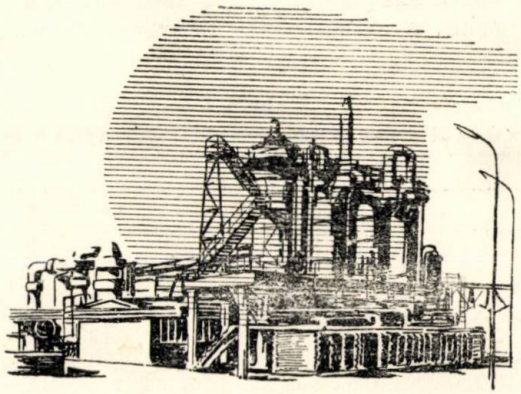
A fost realizată o instalaţie în care au fost urmăriţi majoritatea parametrilor din tehnologia reducerii $TiCl_4$ cu magneziu metalic. Materialele de construcţie folosite la realizarea instalaţiei de reducere rezistă bine la acţiunea corosivă a reactanţilor.

Pentru ca impurificarea cu fier a buretelui finit să fie evitată, se recomandă căptuşirea instalaţiilor de concasare şi măcinare cu materiale adecvate (plăci de titan).

Deşi necesită aparatură şi metode speciale, analiza materiilor prime şi a buretelui de titan a fost realizată în bune condiţii în cadrul ICECHIM. Tehnologia reducerii $TiCl_4$ cu magneziu nu pune probleme speciale de protecţie a muncii. Buretele de titan obţinut satisface condiţiile de puritate indicate în literatura de specialitate şi se pretează la topire ulterioară în vid pentru obţinerea lingourilor compacte de titan metalic. Obţinerea buretelui de titan după procedeul descris oferă deci premizele unei exploatări mai intensive a zăcămintelor indigene cu conţinut de elemente rare.

BIBLIOGRAFIE

1. Gheld P. V., Eşin O. A., Procese de reducere la temperaturi înalte, Metallurghizdat, Moscova-Leningrad, 1957.
2. Zwicker U., Die Technik, *12*, 1957, nr. 12, p. 815.
3. * * *, Projet OECE, nr. 247, 1956, p. 15—70.
4. Gillemot L., Acta technica Acad. Sci. Hung., *10*, 1955, nr. 1—2, p. 224.
5. Mc. Quillan A. D., Mc. Quillan M. C., Titanium, London, 1956.
6. Dîlmoş N. M., Kişlorod, *10*, 1957, nr. 4, p. 14.
7. Gnauck G., Die Technik, *13*, 1958, nr. 1, p. 57.
8. Rovinski A. E., Vlasova A. A., Tr Vses. elektrotehn. in-ta, *61*, 1958, p. 185.
9. Everhard I. L., Titanul şi aliajele sale, Metallurghizdat, Moscova, 1956.
10. Derby K., Chimie et Industrie, *78*, nr. 4, 1957, p. 374.
11. Maierson S. A., Himiceskaia nauka i promîşlennost, *1*, 1956, nr. 5, p. 496.
12. Kisliakov I. P., Metalurgia metalelor rare, Metallurghizdat, Moscova, 1957.
13. * * *, Liohkie metalli, *4*, 1957, p. 114.
14. Joffe R. L., Modern Metals, *14*, nr. 1, 1958, p. 46—54.
15. Jelvin N. P., Belosevici V. K., Tvetnîe metallî, nr. 1, 1957, p. 72.
16. Kameneţki M. B., Tvetnîe metallî, nr. 21, 1958, p. 39.
17. Biriukova L. V., Neroslavskaia L. L., Tvetnîe metallî, nr. 11, 1958, p. 43.
18. Belov S. F., Skliarenko S. I., Tvetnîe metallî, nr. 11, 1958, p. 37.
19. Brev. sov. 108452 (C. A., *152*, nr. 8, 6131 *b*, 1958).
20. Connolly J. B., Chem. and Process. Engng., *39*, nr. 7, 1958, p. 247.
21. Gubin V. A., Razukin V. A., Tvetnîe metallî, nr. 12, 1958, p. 44.
22. Jolobov V. V., Landîhov A. D., Tvetnîe metallî, *31*, nr. 3, 1958, p. 66.
23. Barron L. J., Light Metal Age, nr. 3—4, 1956, p. 16.
24. * * *, Metal Progress, *72*, nr. 5, 1957, p. 93.
25. Berger R., Metall, nr. 3, 1958, p. 240.
26. Socci M., La chimica e l'industria, *41*, nr. 7, 1959, p. 640.
27. Vert I. L., Kamenţev M. V., Analiticeskaia himia, *4*, nr. 1, 1959, p. 17.
28. Corneille E. K., L'industrie chimique belge, *24*, nr. 2, 1959, p. 125.
29. Barret A. S., Storper M. A., Journal of the Institute of Metals, *87*, III, 1959, p. 227.
30. Moroz L. S., ş.a., Titanul şi aliajele sale, Sudpromighizdat, Leningrad, 1960.



CROMATOGRAFIE EXPERIMENTALĂ DE GAZE

D. Săndulescu

Revista de Chimie publică în cadrul acestei rubrici o serie de lucrări pentru specializarea în anumite probleme de analiză fizico-chimică. Primele articole se referă la aplicarea c.g. în controlul fabricației la laboratoarele uzinale și în rezolvarea problemelor de cercetare.

Scopul acestei serii de articole constă în a pune la dispoziția cititorilor un material documentar suficient pentru o experimentare imediată; teoria va fi de aceea expusă sub o formă simplificată. Vor fi discutate pe larg părțile componente ale instalației și posibilitățile de construire simplă a unei asemenea instalații, vor fi prezentate cîteva metode tipice de analiză c.g. și va fi discutat criteriul de stabilire a condițiilor optime de lucru pentru o anumită analiză c.g.

Pentru rezolvarea unor probleme de detaliu (teoretice sau experimentale) expuse prea succint în cadrul revistei, precum și pentru dificultățile eventual întîlnite în încercările de aplicare a acestei metode, cititorul se poate adresa redacției.

Aplicarea metodei cromatografiei de gaze va asigura avantaje deosebite controlului fabricației sau cercetării, prin economia, eficiența și rapiditatea ridicată a analizei materiei prime, a intermediarilor și a produselor finite.

Metodele cromatografice de analiză. Generalități

1. Dezvoltarea excepțională a cromatografiei de gaze se datorește avantajelor deosebite pe care această metodă le oferă chimistului în analiza tehnică și în diferite domenii de cercetare. Importanța acestei metode de analiză reiese și din studiile pe această temă, apărute în număr foarte mare în decursul ultimilor trei ani, și din numărul relativ mare de instalații furnizate de diferite firme producătoare din străinătate.

Caracteristicile esențiale ale metodei cromatografiei de gaze (c.g) reprezintă în același timp și avantajele ei deosebite, conferindu-i superioritatea față de alte metode de analiză. Metoda permite separarea simplă și de mare eficacitate a substanțelor care pot fi aduse în stare de vapori, chiar și în cazul cînd aceste substanțe sînt foarte apropiate ca structură chimică și ca proprietăți fizice (izomeri). În unele cazuri aceste separări nu sînt posibile prin alte metode chimice sau fizice. Pentru analize sînt necesare cantități extrem de mici de probă (micrograme, și chiar mai mici); acest avantaj explică aplicarea cromatografiei de gaze în studiul sintezelor la scara micro, în studiul cineticei de reacție.

Rapiditatea metodei constituie o mare calitate: în cele mai complicate analize durata nu depășește 120 min, și în general nu depășește 40—50 min. În ultimul timp au fost efectuate analize de 30″—3′ ale unor amestecuri cu 5—6 hidrocarburi, ceea ce permite construirea unor instalații de analiză continuă în procesul tehnologic.

Un alt avantaj care asigură c.g. un loc important în analiza modernă este sensibilitatea, care atinge ușor valori ridicate: $1:10^5 - 1:10^6$ și, în unele cazuri, chiar $1:10^9$.

Trebuie remarcată o caracteristică importantă, neîntîlnită la metodele obișnuite de analiză: c.g. permite analiza unui amestec de componenți cunoscuți și necunoscuți. Completarea instalațiilor de c.g. cu spectrometre de masă și spectrofotometre în U.R. în vederea analizării acestor componenți necunoscuți, dar separați în stare extrem de pură, constituie un mijloc esențial de cercetare al chimiei moderne.

Domeniul de lucru obișnuit al metodei c.g. cuprinde substanțe cu un punct de fierbere pînă la 250°C, iar în instalații speciale pînă la 450°C; componentul analizat trebuie să aibă, la temperatura de lucru, o presiune de vapori superioară valorii de 10 mm col.Hg.

Analiza c.g. nu utilizează în general reactivi chimici și, odată stabilite condițiile de lucru, instalația poate funcționa timp îndelungat, fără întrerupere.

Cea mai mare parte a aplicațiilor c.g. se referă la metode de separare analitice; în ultimul timp însă, numeroase lucrări se preocupă de posibilitățile de separare preparativă.

Metoda c.g. poate fi utilizată în studiul echilibrelor de repartiție solid-gaz sau lichid-gaz, pentru determinări ale unor mărimi termodinamice și în studiul cinetic al reacțiilor.

Instalațiile necesare metodei c.g. sînt relativ simple și pot fi improvizate cu mijloacele obișnuite unui laborator de analize chimice. Operațiile de efectuat sînt și ele simple, iar operațiile chimice sînt în general complet eliminate. Instalațiile de cromatografiere sînt în cea mai mare măsură automatizate, iar acțiunea operatorului se reduce la introducerea probei și efectuarea calculului final al analizei; în unele aparate speciale este automatizată și introducerea probei din fluxul tehnologic. Tabela 1 cuprinde cîteva date care

permit compararea metodelor de analiză organică ; cromatografia de gaze este o analiză fizică, bazată pe separarea speciilor moleculare ; ea este caracterizată printr-o înaltă sensibilitate.

Tabela 1

CARACTERISTICILE UNOR METODE DE ANALIZĂ ORGANICĂ

Metoda	Specii determinate	Cantitatea de probă, mg	Sensibilitatea	Precizia, %	Durata analizei cu prelucrarea datelor, min
Analiza chimică organică	grupe funcţionale, molecule				
macro		200—1000	10^{-3}—10^{-4}	0,2—0,5	15—250
micro		3—10	10^{-3}—10^{-4}	0,2—0,5	25—45
Microanaliza elementară	elemente	3—5	10^{-3}	0,3—1	25—45
Analiză în picături	elemente, grupe funcţionale, molecule	0,01—0,1	10^{-3}—10^{-4}	calitativ	1—5
Spectrofotometrie U. R. şi U. V.	grupe funcţionale, molecule	0,5—5	10^{-2}—10^{-3}	1—2	15—45
Spectrometrie de masă	elemente, molecule	0,1—10	10^{-3}—10^{-5}	1—2	15—60
Cromatografia de gaze	molecule	0,5—10	10^{-3}—10^{-5}	1—3	10—75

2. În înţelesul cel mai larg al noţiunii, cromatografia reuneşte o serie de *metode de separare* bazate pe repartiţia între două faze a componentului care trebuie separat; una dintre acestea, fixă, constituie *faza staţionară* (de mare suprafaţă), iar a doua este o *fază mobilă* fluidă care trece prin faza staţionară. Faza staţionară poate fi constituită din solide cu suprafaţa activă, de schimb şi adsorbţie, sau din lichide depuse în strat subţire pe un suport inert ; în ultimul caz, metoda cromatografică poartă denumirea de cromatografie de repartiţie.

După natura fazei staţionare sau a fazei mobile, cromatografia cuprinde următoarele metode de separare :

a) cromatografia cu faza mobilă lichidă :
— de adsorbţie
— de repartiţie
— cu schimbători de ioni
b) cromatografia pe hîrtie
c) cromatografia cu faza mobilă gazoasă (cromatografia de gaze = c.g) :
— de adsorbţie (cromatografia gaz-solid = = c.g.s)
— de repartiţie (cromatografia gaz-lichid = = c.g.l)
— de adsorbţie cu lichid de acoperire.

Prin cromatografie de gaze trebuie să înţelegem deci categoria de metode cromatografice în care componentul de separat se repartizează între faza staţionară şi faza gazoasă mobilă. Faza staţionară poate fi constituită din suporţi activi de adsorbţie (cărbune activ, silicagel) sau din anumite lichide depuse în film subţire pe granulele unui suport inert sau pe peretele unui tub capilar.

În cromatografia de adsorbţie cu lichid de acoperire, repartiţia se stabileşte între faza mobilă gazoasă şi suprafaţa activă a suportului de adsorbţie, prin intermediul unui strat subţire de lichid ; acesta nu acoperă, probabil, toată suprafaţa de adsorbţie şi nu îndeplineşte dealtfel singur condiţiile necesare separării ; el ridică însă valoarea separării prin suprafaţă activă.

Din punct de vedere al modului de mişcare a probei de separat prin faza staţionară se pot distinge trei tipuri de cromatografie de gaze : analiza frontală, de deplasare şi de eluţie. Toate cele trei tehnici de lucru pot fi aplicate în c.g.s., dar numai tehnica de eluţie poate fi aplicată în c.g.l.

În analiza frontală, amestecul de analizat (dacă este cazul, se poate dilua cu gazul purtător) este trecut continuu prin coloana cu adsorbant. Componenţii sînt deplasaţi progresiv unul faţă de altul pe suportul activ cu o viteză cu atît mai mare cu cît se adsorb în cantitate mai mică ; numai primul component, cu viteza maximă de deplasare, este separat în stare pură de ceilalţi componenţi.

În analiza de deplasare, proba este introdusă la un capăt al coloanei şi este deplasată pe suportul activ printr-un curent al unei substanţe mai intens adsorbite : la rîndul său, fiecare component din amestec deplasează progresiv componentul mai slab adsorbit şi deci componenţii ies din coloană în ordinea crescîndă a coeficienţilor de adsorbţie.

În analiza de eluţie, o mică probă se introduce la capul coloanei de separare : eluantul (gazul purtător) care nu este practic adsorbit sau absorbit, poartă proba de-alungul coloanei, şi din cauza repartiţiei diferite între cele două faze, componenţii probei sînt

separaţi (în cazul favorabil) unul de altul, dar diluaţi în gazul de eluţie.

Figura 1 reprezintă schematizat cazul ideal al celor trei moduri posibile de deplasare a probei în coloana de separare. Figura 1, *a* reprezintă analiza frontală : proba constituită din doi componenţi (X + Y) se introduce con-

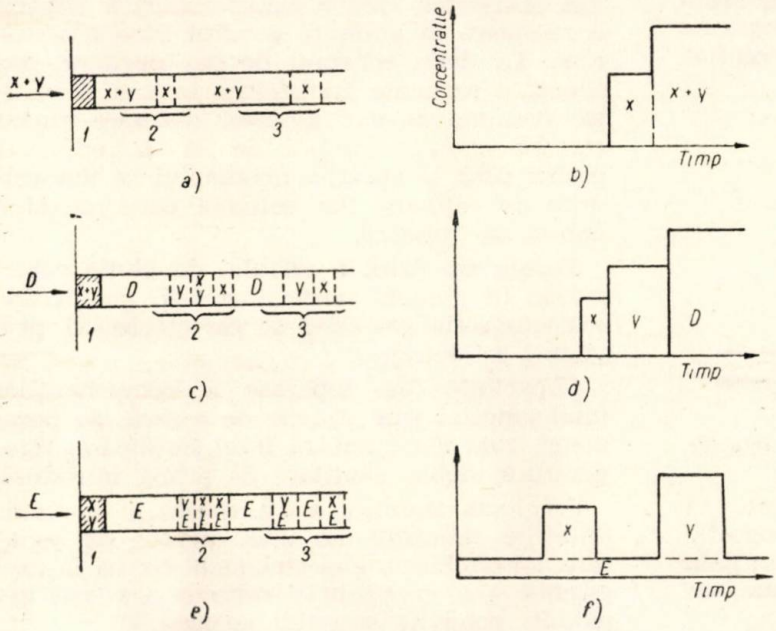


Fig. 1. Schema analizei frontale (*a* + *b*), de deplasare (*c* + *d*) şi de eluţie (*e* + *f*).

tinuu în coloană, iar componentul *X*, cu un coeficient de adsorbţie mai mic, este deplasat în faţa frontului de mişcare a curentului de gaz. Pot fi observate poziţiile succesive ale frontului fazei mobile. Figura 1, *b* reprezintă variaţia concentraţiei componenţilor la ieşirea din coloană.

Schemele 1, *c* şi 1, *d* corespund analizei de deplasare : în coloană se introduce proba X + Y, care se deplasează de-alungul coloanei cu gazul puternic adsorbit *D* : se observă poziţiile succesive ale probei care se separă treptat.

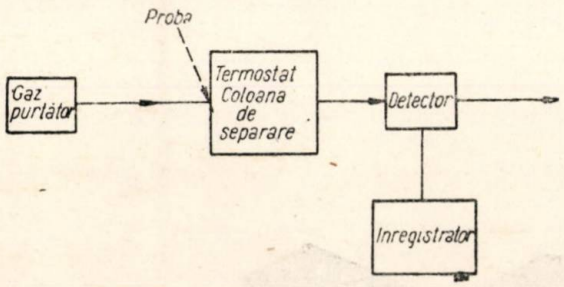


Fig. 2. Schema instalaţiei de cromatografie gazoasă.

Schemele 1, *e* şi 1, *f* corespund analizei de eluţie ; proba se deplasează treptat în coloană prin introducerea continuă a gazului de eluţie *E* ; componenţii *X* şi *Y* se separă de-alungul coloanei.

După regimul de temperatură al coloanei de separare se pot distinge două moduri de lucru : izoterm şi cu un regim programat de temperatură (termocromatografie), în care temperatura este mărită treptat de-alungul coloanei, pentru eluarea unor componenţi greu volatili.

3. Figura 2 reprezintă o instalaţie de cromatografie de eluţie : gazul eluant trece cu un debit constant prin dispozitivul de introducere a probei şi poartă proba în coloanele de separare. Coloana este introdusă într-un termostat sau o instalaţie care permite un regim comandat de temperatură. Gazul purtător, cu componenţii separaţi ai probei, trece în detector, care permite decelarea şi măsurarea concentraţiei unui component străin în gazul purtător. Un dispozitiv potrivit permite înregistrarea automată în timp a semnalelor date de detector. Tipurile cunoscute de detectori se pot clasifica în două categorii : integrali şi diferenţiali. Prima categorie se bazează pe măsurarea unei mărimi specifice componenţilor, care se înregistrează aditiv ; curba înregistrată în acest caz este de forma indicată în figura 3, care reprezintă variaţia mărimii înregistrate în funcţie de timp. Timpul de apariţie a fiecărei trepte este specific componentului, iar înălţimea treptei este proporţională cu concentraţia componentului respectiv în proba introdusă. Astfel se poate imagina, ca metodă integrală de detectare, titrarea automată a componenţilor acizi sau bazici din probă, volumul reactivului utilizat la titrare fiind înregistrat continuu.

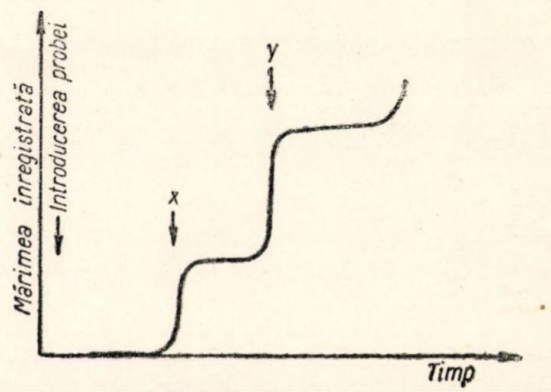


Fig. 3. Diagrama înregistrată a semnalelor unui detector integral.

Detectorii diferenţiali măsoară o proprietate fizică a amestecului gaz purtător — component sau, mai bine zis, măsoară diferenţa între valorile acestor mărimi corespunzătoare gazului purtător pur şi amestecului gaz purtător—component (densitatea, conductibilitatea termică, indice de refracţie). Diferenţa dintre aceste mărimi este amplificată şi înregistrată în timp; figura 4 reprezintă cromatograma corespunzătoare unui detector diferenţial,

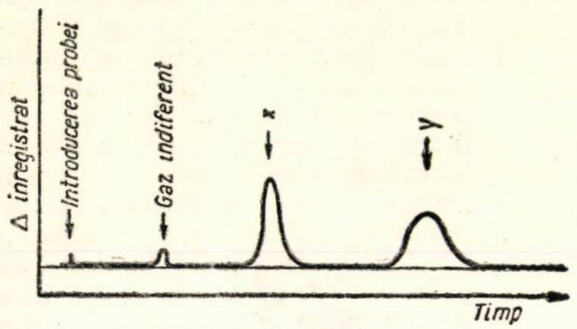


Fig. 4. Diagrama înregistrată în cazul unui detector diferenţial.

adică diferenţa între mărimile măsurate în funcţie de timp. Instalaţiile de cromatografie utilizează în general detectori diferenţiali, care au avantajul unei anihilări a anumitor fluctuaţii de funcţionare.

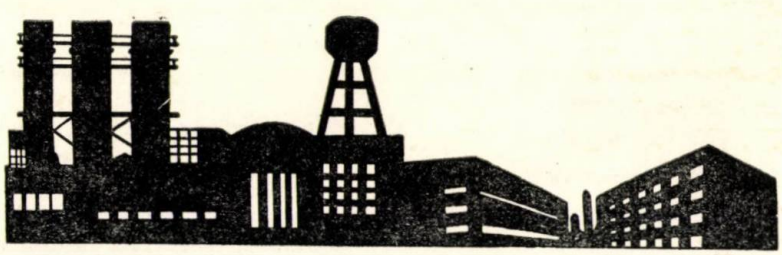
Linia înregistrată orizontal *(linia de bază sau de zero)* corespunde trecerii prin detector numai a gazului purtător; *vîrfurile* corespund trecerii componenţilor separaţi: primul vîrf mic corespunde trecerii prin coloană a unui gaz indiferent faţă de umplutură.

Timpul de ieşire a maximului, măsurat pe axa absciselor, este o caracteristică a fiecărui component, în anumite condiţii bine determinate. La debit constant de gaz purtător, axa timpului se poate transforma în axa volumelor (volume de gaz purtător necesare eluării componenţilor). Timpul de la introducerea probei pînă la apariţia maximului se numeşte *timp de reţinere,* iar volumul corespunzător, *volum de reţinere.*

Forma simetrică a vîrfului de eluţie corespunde în general cromatografiei gaz-lichid; cromatografia gaz-solid se caracterizează prin vîrfuri asimetrice.

Capacitatea de separare a componenţilor unui amestec este funcţie de o serie de parametri, cum sînt: natura fazei staţionare, temperatură, debit, cantitate de probă introdusă.

Problema teoretică a c.g. constă în a stabili criteriile raţionale ale unei metode de separare, iar problema experimentală constă în asigurarea unei sensibilităţi ridicate şi a unei rapidităţi potrivite scopului analizei.



INSTALAȚIE PENTRU ANALIZA NEUTRONICĂ A BORULUI

Ing. St. Bojin

Metoda de analiză prin absorbția neutronilor este aplicată de mai mulți ani în diferite domenii [1,3,6], fiind rapidă și suficient de exactă. Această metodă este indicată, în deosebi, la analize în serie mare, cum este cazul în activitatea de prospecțiuni și explorare geologică sau exploatare minieră. Aparatele descrise în literatură utilizează pentru măsurarea fluxurilor de neutroni camere de ionizare și contori speciali pentru neutroni sau sonde din indiu, rodiu sau disprosiu ; spre deosebire de acestea, instalația descrisă este realizată cu aparate obișnuite pentru măsurători de radioactivitate.

Principiul metodei

Atenuarea unui fascicul de neutroni termici într-un strat de substanță este funcție de grosimea stratului, de proprietățile de atenuare ale elementelor chimice din strat și de concentrația acestor elemente [1,] [2,]. Proprietățile de atenuare ale unui element se exprimă prin secțiunea totală atomică de atenuare (în barn). Un fascicul colimat de neutroni monocinetici care străbate un strat de substanță de grosime d este atenuat la valoarea :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-d \Sigma_i^h N_i \sigma_i}$$

în care :

N_i este densitatea atomică, în atomi/cm^3 ;

σ_i — secțiunea atomică de atenuare a elementului chimic considerat ;

Φ_0 — valoarea inițială a fluxului.

Secțiunea de atenuare este suma secțiunilor de : absorbție, împrăștiere și fisiune. În cazul elementelor curent întîlnite în roci, secțiunea de împrăștiere are pentru toate elementele valori de aceeași ordine de mărime, iar secțiunea de fisiune este neglijabilă. În aceste condiții atenuarea este funcție în deosebi de secțiunea de absorbție, dacă prin dispoziții geometrice de măsură se reduce efectul difuziei neutronilor.

În tabela 1 sînt trecute valorile secțiunilor de absorbție ale celor mai răspîndite elemente chimice.

Pentru compararea absorbției în bor cu absorbția datorită unui element oarecare, este convenabilă exprimarea atenuării produse de 1% din elementul considerat în % echivalent de bor.

Dacă se scrie egalitatea atenuărilor [3] și se exprimă concentrațiile în procente de greutate rezultă :

$$\sigma_B C_B / A_B = \sigma_i C_i / A_i$$

în care :

σ_B, C_B și A_B sînt secțiunea de absorbție, concentrația în % și greutatea atomică a borului ;

σ_i, C_i și A_i — aceleași mărimi pentru elementul considerat. Conținutul în % echivalent de bor este :

$$C_B = C_i \sigma_i A_B / \sigma_B A_i .$$

Tabela 2 dă valorile concentrațiilor echivalente în % bor pentru 1% element.

În literatură [3] sînt indicate ca valori în % echivalent de bor următoarele valori pentru : nisip 0,003, nisip umed 0,011, magnetit 0,046, serpentinit 0,009, dolomit 0,004, deci valori neglijabile care marchează limita inferioară a concentrației de bor care poate fi determinată prin această metodă. În cazul utilizării unor etaloane cu o compoziție identică cu a probelor, limita inferioară de determinare a conținutului de bor poate fi coborîtă.

Descrierea instalației

Sursa de neutroni poloniu + beriliu cu un flux minim de 3.10^5 neutroni/s este așezată într-un bloc de parafină cu dimensiunile $250 \times 250 \times 250$ mm, care servește drept moderator pentru încetinirea neutronilor. Detaliile acestui bloc de iradiere sînt arătate în fig. 1 și 2 (scara secțiunilor 1 : 1). Varianta din fig. 1 este concepută pentru probe cu un conținut de B_2O_3 pînă la 5%, iar varianta din fig. 2 pentru probe cu conținut de bor pînă la 15% B_2O_3.

Probele măcinate la dimensiunea sub 1 mm se introduc în pahare cilindrice de fier care au în axă un locaș cilindric pentru sonda de măsurare a fluxului de neutroni. Sonda pentru măsurarea fluxului de neutroni constă într-un cilindru gol de argint cu grosimea pereților de 0,2 mm. Diametrul interior al sondelor este cu puțin mai mare decît diametrul exterior al contorului G-M de tip CTC-5, cu care se măsoară activitatea sondelor. Cilindrul de argint este fixat într-un suport de plexiglas.

Tabela 1

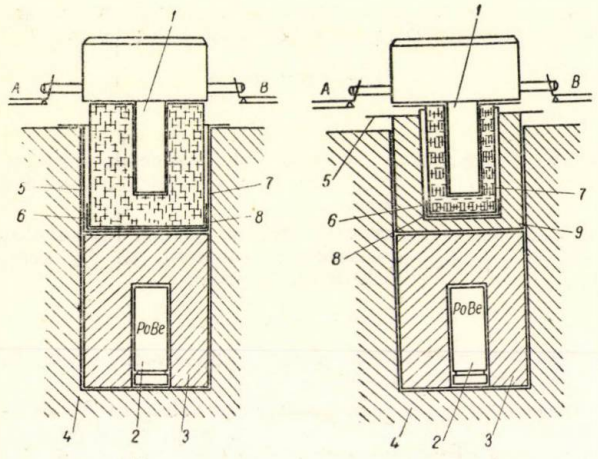
Elementul	H	B	C	O	Na	Mg	Si	S	K	Ca	Fe	Cl	Hg	Cd
σ, barn	0,33	750	0,004	0,0002	0,50	0,06	0,13	0,49	0,97	0,43	2,43	32	380	2 400

Tabela 2

1% element	H	B	C	O	Na	Mg	Si	S	K	Ca	Fe	Cl	Hg	Cd
% bor echivalent	5.10^{-3}	1	5.10^{-6}	2.10^{-7}	$3,2.10^{-4}$	$3,7.10^{-5}$	$1,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$	$3,7.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$6,2.10^{-4}$	0,012	0,03	3,15

Neutronii emiși de sursă sînt încetiniți în parafină și o parte din ei străbat proba, iar neutronii neabsorbiți de borul din probă activează sonda de argint din axa paharului cu probă. Dispozitivul de iradiere avînd o simetrie axială, efectul împrăștierii este neglijabil.

Comportarea argintului natural din sondă la activarea cu neutroni termici este prezentată în tabela 3 [4], [5], [6].



1 2

Fig. 1. Dispozitivul de iradiere *I*:
1 – sondă de argint; *2* – sursă de neutroni; *3* – capsulă de parafină; *4* – bloc moderator din parafină; *5* – pahar intermediar; *6* – capacul paharului cu probă; *7* – paharul cu probă; *8* – proba de măsurat; *A* – contactul de comandă al cronometrului duratei de iradiere; *B* – contactul de comandă al releului electronic.

Fig. 2. Dispozitivul de iradiere *II*:
1 – sondă de argint; *2* – sursă de neutroni; *3* – capsulă de parafină; *4* – bloc moderator din parafină; *5* – pahar intermediar; *6* – capacul paharului cu probă; *7* – paharul cu probă; *8* – proba de măsurat; *9* – capsulă intermediară din parafină; *A* – contactul de comandă al cronometrului duratei de iradiere; *B* – contactul de comandă al releului electronic de întîrziere.

Tabela 3

Izotop	Proporția naturală, %	Secțiunea de capt.	Izotop obținut	Timp 1/2	Timpul dezint.	Energia MeV
^{107}Ag	51,3	45 barn	^{108}Ag	2,3 min	β^-	1,15(98%)
^{109}Ag	48,7	95 barn	^{110}Ag	24,5 s	β^-	2,24(60%) 2,82(40%)
^{109}Ag	48,7	2,3 barn	^{110}Ag	270 zile	—	—

Timpul de iradiere este ales $t_1 = 5$ min pentru a avea o productivitate cît mai mare. Argintul se activează printr-o reacție de tip neutroni — γ.

Legea de activare fiind: $A = \Phi N \sigma \left(1 - e^{-0{,}693\, t_1/T}\right)$

se observă că în timpul $t_1 = 5$ min izotopul ^{107}Ag se activează parțial, ^{109}Ag se activează la saturație pentru radioizotopul ^{110}Ag cu $T = 24{,}5$ s, iar radioizotopul ^{110}Ag cu $T = 270$ zile nu se activează practic de loc (fluxul de neutroni și secțiunea de activare fiind mici, iar durata de iradiere foarte scurtă în comparație cu timpul de înjumătățire).

Din legea de activare rezultă că la durate de iradiere egale (t_1) activitatea este proporțională cu fluxul de neutroni care iradiază sonda. Durata iradierii se măsoară cu un cronometru electric care intră în funcțiune odată cu introducerea sondei în probă. Această operațiune închide contactul de comandă *A* (fig. 4). După trecerea timpului de iradiere cronometrul se oprește prin scoaterea sondei care provoacă deschiderea contactului *A*.

După iradiere activitatea sondei scade în timp după legea $A = A_0 e^{-0{,}693\ t_2/T}$ pentru fiecare radioizotop în parte. Izotopul ^{110}Ag avînd partea preponderentă în activitatea sondei ($T = 24{,}5$ s), este necesar ca îndată după iradiere să înceapă măsurarea activității sondei; durata t_2 necesară scoaterii sondei din probă și introducerea ei în dispozitivul de măsură trebuie să fie cît mai scurtă cu putință și exact și reproductibil determinată. Pentru determinarea exactă a duratei t_2 servește un releu electronic de timp (*6*, fig. 4) al cărui ciclu de funcționare începe odată cu deschiderea contactului *B* prin ridicarea sondei, la sfîrșitul perioadei de iradiere. La 5 s după ridicarea sondei, releul închide de la sine, simultan:

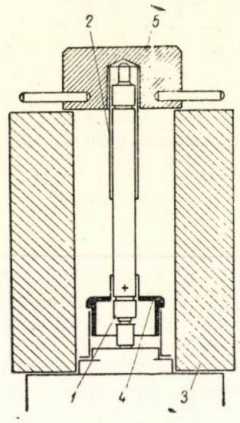


Fig. 3. Dispozitivul de măsurare a activității sondei:
1 – contor G-M tip CTC-5; *2* – sondă cilindrică din argint; *3* – ecran din plumb; *4, 5* – port-sondă (plexiglas).

— circuitul controlului electromecanic care numără impulsurile datorite activității sondei;

— circuitul de comandă al cronometrului (*7*, fig. 4) care măsoară durata numărării impulsurilor ($t_3 = 2$ min).

Releul electronic introduce automat un decalaj de $t_2 = 5$ s între momentul terminării iradierii, marcat de ridicarea manuală a sondei din dispozitivul de iradiere și momentul începerii măsurării activității sondei; operația de scoatere a sondei din probă și

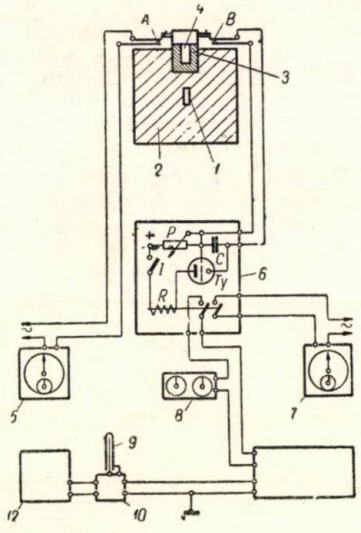


Fig. 4. Schema de conexiuni a instalației:
1 – sursa de neutroni; *2* – bloc moderator; *3* – proba; *4* – sonda; *A* – contactul de comandă al cronometrului de iradiere *5*; *B* – Contactul de comandă al releului electronic *6*; *7* – cronometrul duratei de măsurare a activității sondei; *8* – contor electromecanic de impulsuri; *9* – contor G-M tip CTC-5; *10* – preamplificatorul contorului G-M; *11* – numărător electronic de impulsuri; *12* – redresor de înaltă tensiune pentru contorul G-M.

introducerea ei în dispozitivul de măsură (fig. 3) trebuie să dureze deci mai puțin de 5 s. Acest lucru este perfect realizabil chiar dacă distanța între blocul de iradiere și dispozitivul de măsură este de circa 5 m.

După măsurarea activității sondei, prin numărarea impulsurilor timp de 2 min, contorul electromecanic și cronometrul se opresc simultan prin deschiderea întrerupătorului I din releul electronic.

Schema de principiu a releului electronic este prezentată în fig. 4, *6*.

În circuitul anodic al triodei cu gaz T_V se află releul electromagnetic *R* și întreruptorul *I* (închis). În mod normal tubul T_V este blocat, condensatorul *C* din circuitul electronic de comandă fiind scurtcircuitat de contactul *B*. La ridicarea sondei, contactul *B* se deschide și condensatorul *C* se încarcă pe rezistența reglabilă *P*, pînă la tensiunea de aprindere a tubului T_V. Din acest moment contactele releului *R* sînt închise și tubul T_V rămîne conductor, independent de închiderea ulterioară a contactului *B*. Închiderea contactelor releului *R* determină pornirea cronometrului electric și a contorului electromecanic pentru numărarea impulsurilor date de activitatea sondei. Intervalul de timp între momentul deschiderii contactului *B* și închiderea contactelor releului *R* este reglabil între 2 și 10 s, prin rezistența reglabilă *P* care determină viteza de încărcare a condensatorului *C*. Releul electronic este alimentat de la un redresor propriu stabilizat (nu este reprezentat în figură).

Montajul electric și mecanic al dispozitivului de măsurare a activității cu contorul G-M tip CTC-5 este arătat în fig. 4. Sonda cilindrică îmbracă contorul, ceea ce asigură o geometrie foarte bună de măsurare a activității.

Schema de montaj a întregii instalații este prezentată în fig. 4.

Datorită releului electronic, operatorul care execută analizele supraveghează numai respectarea duratei de iradiere (t_1 = 5 min), apoi scoate sonda și o introduce pe contor (această operație trebuie executată în cel mult 5 s) ; se așteaptă trecerea celor 5 s pînă la pornirea automată și simultană a cronometrului și a contorului electromecanic din circuitul de măsurare a activității sondei. După expirarea duratei de măsurare (t_3 = 2 min), operatorul oprește simultan contorul electromecanic și cronometrul de măsurare a activității sondei prin apăsarea butonului *I* și înregistrează numărul de impulsuri.

După măsurarea activității sondei, activitatea acesteia este încă destul de ridicată datorită radiozotopului ^{110}Ag cu *T* = 2.3 min. Activitatea sondei devine neglijabilă abia după 12 min ; deci, pentru a avea o productivitate ridicată sînt necesare patru sonde, care se utilizează pe rînd : în timp ce una se activează, celelalte devin inactive.

Etalonarea instalației și modul de lucru

Pentru etalonare se introduc în paharele pentru probe etaloane cu un conținut cunoscut de bor. Se introduce paharul cu proba etalon în dispozitivul de iradiere și se introduce sonda. După cinci minute de iradiere, se scoate sonda, se măsoară activitatea sondei timp de 2 min si se notează numărul de impulsuri. Se repetă operația cu toate sondele și se face media activității aparente *N*, obținută pentru fiecare etalon. Cu aceste date se întocmește graficul de etalonare (fig. 5).

Etaloanele se confecționează din steril, cu caracteristici chimice cît mai apropiate de acelea ale probelor analizate. Etaloanele trebuie să umple complet paharele : ele vor avea toate aceeași greutate G_0 (90 g pentru dispozitivul *I* sau 35 g pentru dispozitivul *II*).

Instalația se verifică zilnic prin măsurarea activității sondelor introduse în paharul de iradiere umplut cu steril.. Dacă după iradiere valorile activității sondelor diferă cu mai mult de 3% față de activitatea indicată pentru steril la etalonare, este necesară reetalonarea instalației. Etalonarea se repetă săptămînal, din cauza scăderii fluxului sursei de neutroni cu Po + Be, timpul de înjumătățire al poloniului fiind de 139 zile.

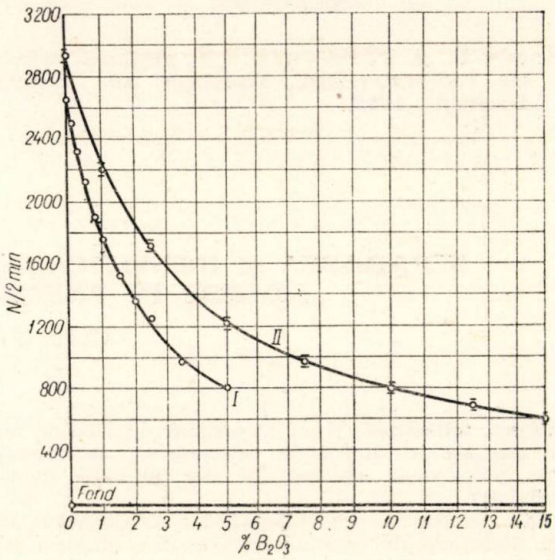


Fig. 5. Curbele de etalonare :
I – dispozitivul de iradiere *I* (fig. 1) ; *II* – dispozitivul de iradiere *II* (fig. 2).

La efectuarea analizelor, se umple paharul cu probă și se cîntărește greutatea *G* a probei. Apoi se introduce în dispozitivul de iradiere și se așază sonda în locașul ei din centrul paharului. După 5 min se scoate sonda, se măsoară activitatea ei timp de 2 min și se notează numărul de impulsuri N obținut. Din graficul de etalonare se interpolează prin citire pe curbă conținutul Q_0% B_2O_3 corespunzător numărului de impulsuri *N* și se calculează conținutul real (făcînd corecția de greutate) :

$$Q = Q_0 G_0 / G \ \%B_2O_3.$$

Durata unei determinări este de $5 \times 60 + 5 + 2 \times 60 = 425$ s ; ea poate fi redusă la 310 s prin decalarea iradierii probelor numai cu timpul necesar schimbării paharelor cu probă, în timpul iradierii măsurîndu-se activitatea sondei precedente, iar între măsurarea activității și terminarea iradierii, cîntărindu-se proba care urmează.

Performanțele instalației

Domeniul de măsurare este de la 0,2 la 4% B_2O_3 cu eroare relativă de ± 15% pentru dispozitivul de iradiere *I* și 0.5 la 12% B_2O_3 cu eroare de ± 15% pentru dispozitivul *II*.

Sub limita inferioară a concentrațiilor, eroarea este mai mare, din cauza neidentității compoziției chimice a rocii însoțitoare din probă față de etalon. Peste limita superioară a concentrațiilor, eroarea este mai mare, din cauza aplatizării curbei de etalonare, care nu permite citirea exactă a conținutului. Influența umidității probelor este insensibilă pînă la 15% H_2O, datorită construcției dispozitivului de iradiere cu simetrie axială, care reduce apreciabil influența împrăștierii neutronilor (îndeosebi dispozitivul *II*).

Probele nu necesită altă prelucrare decît o măcinare la dimensiunea sub 1 mm, omogenizare și reducere la 100 g.

Instalaţia are o productivitate de 10—11 determinări pe oră şi necesită un singur operator. Aparatura electronică este cea obişnuită pentru măsurători de radioactivitate cu contoare G-M.

BIBLIOGRAFIE

1. Broda E. şi Schoenfeld T., Aplicaţii tehnice ale radioactivităţii, Traducere Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959.
2. Oncescu M. C., Fizica protecţiei contra radiaţiilor, Ed. Acad. R.P.R., 1960.
3. Hristianov B. K. şi alţii, Opredelanie soderjania bora v obraztah gornîh porod neitronnîm metodom, Razvedca i razrabotca polezniîh iscopaemîh, Moscova, 1958.
4. * * * Atlas effectivnîh neitronnîh secenii elementov, Moscova, 1955.
5. * * * Polucenie radioactivnîh izotopov, Moscova, 1954.
6. Esmeianov A. N. şi alţii, Radiochimie, Trad. Ed. Tehn. Bucureşti, 1959.

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CROMATOGRAFICĂ A TOLUIDINELOR IZOMERE ÎN PREZENŢA NITRO-*p*-TOLUIDINELOR

Chim. Francisca Iohan

Izomerii toluidinei şi ai mononitrotoluidinelor sînt mult utilizaţi în industria coloranţilor, în special pentru prepararea coloranţilor AS pe bază de α- şi β-naftol [1].

Pentru separarea cromatografică a toluidinelor izomere, literatura de specialitate citează o singură metodă, foarte greoaie, a cărei aplicare necesită mult timp [2]. Ea constă în cromatografierea acestor produşi — transformaţi în prealabil în derivaţi bromaţi — pe hîrtie impregnată cu ulei de parafină, ca fază mobilă fiind utilizat un amestec de alcool etilic-apă-acid acetic. După uscarea cromatogramei la 80° C urmează expunerea la vapori nitroşi (diazotarea). Excesul de aciditate odată îndepărtat se face relevarea cromatogramei, aceasta fiind stropită cu acid 2-naftol-3, 6-disulfonic (cuplarea). În afară de această metodă este menţionat un procedeu de separare a mononitroderivaţilor izomeri ai *o*- şi *p*-toluidinei [3, 4], care însă nu permite separarea acestor componente în prezenţă.

Cercetările efectuate au dus la stabilirea modului de separare a amestecului de toluidine şi derivaţilor mononitrotoluidinei în diferite sisteme de solvenţi expus în prezenta lucrare.

Modul de lucru

a) Tehnica de lucru. A fost folosită tehnica circulară modificată descrisă în (Z. für anal. Chem. 1959, 165, 1, 1—5) ; ca fitil pentru solvent a fost utilizat un fir de aţă de cusut 46/3, de circa 3 cm lungime, introdus în centrul rondelei de hîrtie de filtru, acoperită cu soluţia de analizat. Discul este aşezat într-o cutie Petri de mărime adecvată, introdusă la rîndul ei în altă cutie Petri mai mare, pe fundul căreia se toarnă faza fixă (fig. 1). (În locul cutiei Petri poate fi folosit un exsicator).

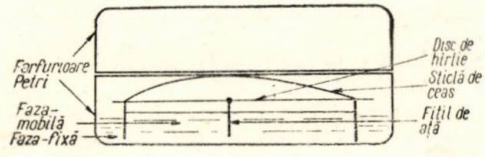


Fig. 1.

b) Hîrtia şi prepararea ei. Hîrtia de filtru utilizată a fost cromatografică (Whatman nr. 4, diametru 18 cm) sau cantitativă (Schleicher Schüll cu rondele nr. 489³ cu diametrul = 15 cm sau 12,5 cm). Diametrul rondelei depinde de numărul de componente de separat si de cantităţile de substanţă în lucru. Pentru ca hîrtia de filtru să nu absoarbă soluţiile de cromatografiat ea este în prealabil impregnată cu faza staţionară, excesul fiind diminuat prin presare uşoară între două coli de hîrtie de filtru calitativă. Astfel se ajunge la un coeficient de umiditate de ~ 1, 5. Datorită acestui mod de pregătire a hîrtiei de filtru cromatografia va avea un caracter tipic de repartiţie [3].

c) Aplicarea soluţiilor. Soluţiile 0,5% în alcool etilic ale toluidinelor şi nitrotoluidinelor au fost aplicate în centrul cromatogramei (sau pe sectoare), cîte 0,001 ml — 0,005 ml (circa 5—10 γ din fiecare).

d) Sistemul de solvenţi. Ca fază staţionară au fost utilizate soluţii apoase de acid formic 5 şi 7,5% iar ca fază mobilă toluenul, un amestec de părţi egale de white-spirt şi toluen sau un amestec de toluen cu alcool amilic (2 : 1) ; faza staţionară corespunzătoare este acid formic 5% iar pentru faza mobilă white-spirt şi toluen, apă ; pentru amestec de toluen cu alcool amilic, acid formic 7 5%.

e) Temperatura şi timpul de migrare. La temperatura 20° C, timpul de migrare este de circa 30—90 min funcţie de diametrul rondelei.

f) Relevarea cromatogramelor. După separare, cromatogramele se usucă la temperatura camerei, fiind apoi relevate prin :

— observarea în lumină ultravioletă, sau

— stropirea cu solutie de 1% *p*-dimetilaminobenzaldehidă în HCl 2 *n* [5].

Reacţia de condensare a aminelor cu aldehidele este mult mai sensibilă decît observarea fluorescenţei în lumină ultravioletă.

Tabela 1 cuprinde coloratia zonelor corespunzătoare toluidinelor si nitro-*p*-toluidinelor, atît în lumină ultravioletă, cît şi la relevarea cu *p*-dimetilaminobenzaldehidă.

Discutarea experienţelor şi a rezultatelor

Hîrtia de filtru impregnată [3] nu absoarbe soluţiile de cromatografiat, înlăturîndu-se astfel formarea co-

Tabela 1

Substanţa	Relevarea	
	în lumina ultravioletă	reactiv-*p*-dimetilaminobenzaldeh dă
p-toluidină	slab întunecat	galben-portocaliu
m-toluidină	slab întunecat	galben-portocaliu
o-toluidină	slab întunecat	galben
2-nitro-4-amino-toluen	gălbui întunecat	galben
3-nitro-4-amino-toluen	roz întunecat	roz-portocaliu

zilor care apar adeseori la cromatografierea coloranţilor şi a coloranţilor intermediari ; izotermele de distribuţie a substanţelor cercetate între cele două faze s-au prezentat de aceea ca linii drepte, lucru care reiese şi din delimitarea precisă a zonelor corespunzătoare acestor substanţe. Distribuţia toluidinelor şi nitro-toluidinelor între cele două faze — faza staţionară, puternic polară, şi cea mobilă, nepolară sau slab polară — depinde, printre altele, şi de valoarea momentelor de dipol ale acestora. Astfel, în sistemele de solvenţi încercate, ordinea de migrare este următoarea : toluidinele migrează mai încet decît nitro-*p*-toluidinele (şi anume, *p*-toluidina cel mai încet, urmîndu-i *m*-toluidina şi apoi *o*-toluidina). După toluidine urmează 2-nitro-4-aminotoluenul şi apoi 3-nitro-4-aminotoluenul, care migrează cel mai repede.

Se observă că, odată cu scăderea momentului de dipol, valoarea *Rf* a substanţei respective creşte. Astfel, 2-nitro-4-aminotoluenul — ale cărui grupe $—NO_2$ şi $—NH_2$ sînt dispuse una faţă de cealaltă în poziţia meta, momentul de dipol fiind deci mai mare decît în cazul 3-nitro-4-amino-toluenului, ale cărui grupe sînt aşezate în poziţia orto — este mai puternic reţinut de faza staţionară polară şi prezintă, în consecinţă, un *Rf* mai mic (tab. 2).

Pornind de la aceste considerente privind polaritatea substanţelor au fost încercate diferite sisteme de solvenţi care să permită o distribuţie optimă a substanţelor. Cu acest prilej s-a constatat că prin creşterea sau scăderea polarităţii numai a unei faze — a celei staţionare sau a celei mobile — poate fi găsit un sistem de solvenţi în care diferenţele de *Rf* între compuşii de separat să fie satisfăcătoare. A fost încercată separarea substanţelor enumerate în următorul sistem de solvenţi : faza staţionară — acid formic apos, faza mobilă — toluen. Concentraţiile acidului formic în apă au variat de la 0—10%. Din rezultatele redate în tabela 2 şi fig. 2 se observă că odată cu creşterea concentraţiei de acid formic, valoarea *Rf* scade. Concentraţia de acid formic potrivită pentru păstrarea diferenţei satisfăcătoare de *Rf* între toate cele cinci componente este 7,5%.

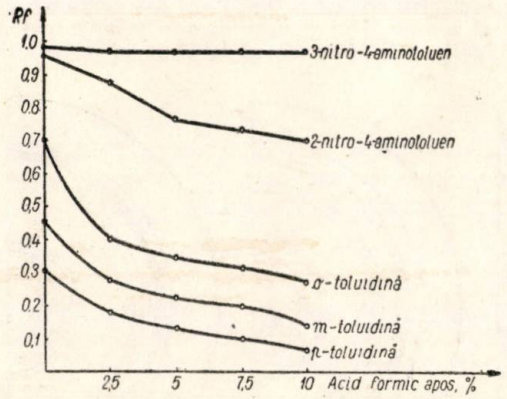


Fig. 2. Influenţa concentraţiei acidului formic asupra valorii *Rf*.

A fost experimentată şi schimbarea fazei mobile, fiind utilizată aceeaşi fază staţionară — acidul formic. Au constituit fază mobilă hexanul, benzenul, toluenul, white-spirt, amestecul de părţi egale de white-spirt şi toluen şi amestecul de toluen cu alcool amilic 2:1. Pentru fiecare din aceşti solvenţi a fost utilizat ca fază staţionară acidul formic în concentraţii pînă la 10%. Din datele comparative (tabela 2) reiese că rezultatele obţinute utilizînd ca fază mobilă amestecul de părţi egale de white-spirt cu toluen, iar ca fază staţionară acid formic apos 5%, sînt cele mai bune, echivalînd aproape cu cele obţinute prin sistemul de solvenţi format din toluen şi acid formic 5%.

Tabela 2

VALOAREA R_f A TOLUIDINELOR ŞI NITRO-*p*-TOLUIDINELOR ÎN DIFERITE SISTEME DE SOLVENŢI

SUBSTANŢA	Benzen					Toluen					o-xilen					Toluen-white spirt					Toluen-alcool amilic					Hexan					White-spirt				
	H_2O	Conc. acidului formic, %				H_2O	Conc. acidului formic, %				H_2O	Conc. acidului formic, %				H_2O	Conc. acidului formic, %				H_2O	Conc. acidului formic, %				H_2O	Conc. acidului formic, %				H_2O	Conc. acidului formic, %			
		2,5	5	7,5	10		2,5	5	7,5	10		2,5	5	7,5	10		2,5	5	7,5	10		2,5	5	7,5	10		2,5	5	7,5	10		2,5	5	7,5	10
p-toluidina	0,31	0,17	0,13	0,12	0,11	0,30	0,17	0,13	0,10	0,07	0,24	0,15	0,12	0,11	0,06	0,17	0,13	0,12	0,08	0,05	0,43	0,31	0,29	0,19	0,15	0,15	0,12	0,10	0,08	0,07	0,20	0,15	0,12	0,07	0,07
m-toluidina	0,45	0,30	0,27	0,22	0,19	0,45	0,27	0,23	0,20	0,14	0,35	0,22	0,20	0,18	0,12	0,34	0,25	0,16	0,12	0,10	0,60	0,42	0,36	0,29	0,23	0,18	0,15	0,10	0,08	0,07	0,26	0,22	0,10	0,07	0,07
o-toluidina	0,67	0,48	0,43	0,33	0,28	0,70	0,47	0,37	0,35	0,29	0,67	0,37	0,34	0,31	0,20	0,48	0,39	0,33	0,27	0,20	0,78	0,56	0,49	0,39	0,34	0,33	0,30	0,26	0,21	0,16	0,45	0,35	0,20	0,20	0,18
2-nitro-*p*-toluidină	0,93	0,90	0,80	0,77	0,70	0,95	0,88	0,75	0,74	0,70	0,87	0,79	0,77	0,75	0,65	0,75	0,65	0,59	0,53	0,43	0,95	0,89	0,85	0,79	0,73	0,45	0,39	0,33	0,30	0,27	0,55	0,40	0,36	0,33	0,25
3-nitro-*p*-toluidină	0,93	0,93	0,97	0,93	0,93	0,93	0,97	0,97	0,97	0,97	0,93	0,97	0,96	0,96	0,95	0,93	0,90	0,90	0,90	0,92	0,97	0,96	0,95	0,96	0,95	0,94	0,95	0,94	0,94	0,94	0,80	0,82	0,82	0,82	0,82

De asemenea, rezultate foarte bune sînt obținute utilizînd ca fază mobilă amestec de toluen cu alcool amilic (2:1), iar ca fază fixă acid formic 1,5%. Hexanul ca fază mobilă este asemănător white-spirtului, acesta din urmă fiind însă de preferat din cauza volatilității mai reduse, care impune măsuri de precauție puțin numeroase la elaborarea condițiilor de lucru și dă rezultate mai ușor reproductibile. Rezultatele obținute prin utilizarea xilenului ca fază mobilă sînt practic identice cu cele ale toluenului, iar cele ale benzenului apropiate, toluenul fiind preferat benzenului pe baza aceloraşi considerente.

Menționăm faptul că toate rezultatele s-au obținut lucrînd cu un coeficient de umiditate a hîrtiei de ~ 1,5 [3].

Figura 3, *A, B, C, D, E* redă aspectul cromatografic al amestecului de toluidine izomere și nitro-*p*-toluidine izomere în diferite sisteme de solvenți.

Metoda analitică de control pentru decelarea *p*-toluidinei în prezența 2-nitro-4-aminotoluenului

Metoda cromatografică prezentată poate fi aplicată la decelarea *p*-toluidinei, eventual nereacționate, în prima fază a procesului de fabricație a 4-clor-2-aminotoluenului, nitrarea *p*-toluidinei la 2-nitro-4-aminotoluen. 4-clor-2-aminotoluenul este folosit ca bază diazotabilă pentru cuplarea pe fibră cu diverși naftoli AS, sub numele de Echtrot KB Base.

Metoda trebuie să satisfacă următoarele cerințe :

— să poată decela urme de *p*-toluidină în prezența unei cantități mari de 2-nitro-4-aminotoluen ;

— să fie aplicabilă în industrie, fiind simplă, rapidă și economică.

Corespunzător acestor cerințe este procedeul următor, bazat pe folosirea cromatografiei pe hîrtie.

Principiul metodei și modul de lucru

Separarea celor doi compuși porneste de la principiul general al cromatografiei pe hîrtie : separare pe baza repartiției diferite a respectivelor componente între două faze : una staționară si alta mobilă. În cazul dat, pentru găsirea sistemului de solventi adecvat trebuia ținut seamă de faptul că o componentă se află în urme, iar cealaltă în cantitate mare. Sistemul de solvenți trebuie să ofere deci o diferență de *Rf* mai mare între *p*-toluidină (urme) și nitrotoluidină (în cantitate mare), pentru a nu exista o interferență a acestor componente. Tehnica de lucru trebuie să fie cît mai simplă, accesibilă industriei.

Pornind de la aceste considerente, în funcție de proprietățile fizico-chimice ale substanțelor de analizat, a fost aleasă tehnica circulară descrisă. Sistemul de solvenți care să permită migrarea forte slabă a *p*-toluidinei în comparație cu nitro-*p*-toluidina (deoarece prin migrare urmele de *p*-toluidină nu ar mai fi fost decelabile), este constituit din acidul formic apos 7,5% ca fază staționară si toluen ca fază mobilă.

Repartiția se face între faza staționară puternic polară și faza mobilă nepolară. Datorită caracterului său accentuat hidrofil *p*-toluidina se dizolvă în faza staționară și deci migrează foarte puțin, practic deloc. 2-nitro-4-aminotoluenul, mai putin solubil în faza staționară și mai solubil în cea mobilă, migrează mai repede.

Probele de analizat au fost filtrate printr-un filtru G_4, cîte 0,01 ml din ele fiind apoi aplicate cu o micropipetă în centrul cromatogramei în doze de cîte 0.005 ml. Din cristalizatul de la filtrare se prepară o soluție alcoolică de 2%, din care 0,02 se aplică în centrul altei cromatograme în portiuni de cîte 0,005 ml. Pentru fiecare probă de analizat se fac deci cîte 2 cromatograme (sau o singură cromatogramă cînd se foloseste metoda sectoarelor). Evidentierea celor două componente a fost realizată prin observare în lumina ultravioletă sau prin reacția de condensare a aminelor cu aldehide.

Trebuie mentionat faptul că atunci cînd o probă se ia cu mult înainte de sfîrșitul reacției — moment cînd există o cantitate mai mare de *p*-toluidină nenitrată și de acid azotic neconsumat — pe cromatogramă apare un al treilea component, care s-a dovedit a fi 3-nitro-4-aminotoluenul. Acest produs nu apare în probele luate la sfîrsitul reacției de nitrare, fapt care se explică probabil în felul următor : la diluarea cu putină apă a probei din masa de reacție (pentru a precipita o parte din 2-nitro-4-aminotoluen ca sulfat si a avea deci o concentratie relativ mai mare a *p*-toluidinei în filtrat), sulfatul *p*-toluidinei hidro-

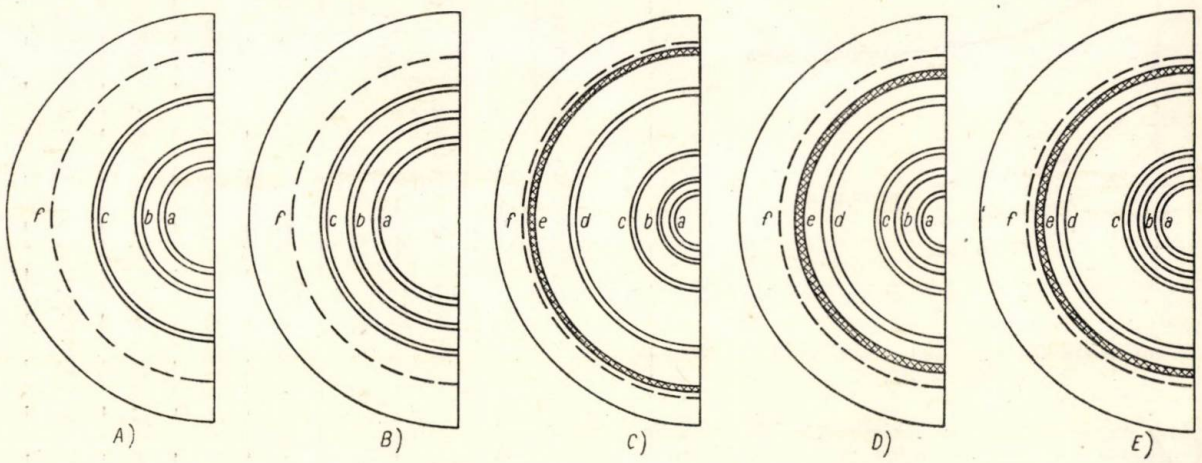


Fig. 3.

A — sistemul de solvenți : toluen (benzen, *o*-xilen)-apă. *a*) *p*-toluidină ; *b*) *m*-toluidină ; *c*) *o*-toluidină ; *f*) frontul solventului.

B — sistemul de solvenți : toluen-alcool amilic 2 : 1 — apă. *a*) *p*-toluidină ; *b*) *m*-toluidină ; *c*) *o*-toluidină ; *f*) frontul solventului.

C — sistemul de solvenți : toluen (benzen, *o*-xilen)-acid formic 5%. *a*) *p*-toluidină ; *b*) *m*-toluidină ; *c*) *o*-toluidină ; *d*) 2-nitro-4-aminotoluen ; *e*) 3-nitro-4-aminotoluen ; *f*) frontul solventului.

D — sistemul de solvenți : white-spirt-toluen (1 ; 1)-apă. *a*) *p*-toluidină ; *b*) *m*-toluidină ; *c*) *o*-toluidină ; *d*) 2-nitro-4-aminotoluen ; *e*) 3-nitro-4-aminotoluen ; *f*) frontul solventului.

E — sistemul de solvenți : toluen-alcool amilic (2 : 1)-acid formic 7,5%. *a*) *p*-toluidină ; *b*) *m*-toluidină ; *c*) *o*-toluidină ; *d*) 2-nitro-4-aminotoluen ; *e*) 3-nitro-4-aminotoluen ; *f*) frontul solventului.

lizează parțial, dînd amina liberă care, cu acidul azotic existent în masă, se nitrează în poziția orto față de grupa amino.

Concluzii

Separarea amestecului de toluidine și nitro-*p*-toluidine izomere în mai multe sisteme de solvenți se bazează pe considerente de polaritate a acestora, metoda folosită stabilind influența concentrației de acid formic utilizat ca fază staționară asupra *Rf*-ului și modificările aduse acestuia prin schimbarea fazei mobile.

Sistemele de solvenți indicate pentru separarea celor 5 componente sînt :

a) White-spirt-toluen 1:1 (fază mobilă) — apă (fază staționară).

b) Toluen (fază mobilă) — acid formic apos 5% (fază staționară).

c) Toluen — alcool amilic (2:1) (fază mobilă) — acid formic apos 7,5% (fază staționară).

Sistemul de solvenți indicat pentru separarea nitro-*p*-toluidinelor izomere este :

White-spirt (fază mobilă) — acid formic 10% (fază staționară).

Sistemul de solvenți indicat pentru separarea toluidinelor izomere este :

a) Toluen (fază mobilă) — apă (fază staționară).

b) Toluen — alcool amilic (2:1) (fază mobilă) — apă (fază staționară).

Rezultatele comparative în diferitele sisteme de solvenți utilizate sînt redate în tabela 2.

Metoda indicată este simplă, rapidă și sensibilă, permițînd decelarea urmelor de *p*-toluidină în prezența 2-nitro-4-aminotoluenului ; prin dispariția *p*-toluidinei din masa de reacție poate fi astfel cunoscut cu precizie momentul cînd ia sfîrșit reacția de nitrare în procesul de fabricație a 4-clor-2-aminotoluenului.

Precizia merge pînă la decelarea unui γ de *p*-toluidină, raportul dintre cantitatea de *p*-toluidină decelabilă și nitro-*p*-toluidină fiind de circa 1:500.

BIBLIOGRAFIE

1. Row F. M., Levin C., Journal of the Soc. Dyers and Colourists, 1924, p. 218.
2. Latinak J., Chem. Listy, 1957, *51*, *91*, p. 1493.
3. Waksmundzki A., Oscic J., Frelek Z., Analele Universității Marie Curie Sklodowska din Lublin, vol. *IX*, 8, secția AA, 1954.
4. Waksmundzki A., Oscic J., Frelek Z., Analele Universității Marie Curie Sklodowska din Lublin, vol. *X*, 2, secția AA, 1955.
5. Longenecker W. H., Anal. Chem., 1949, *21*, p. 1402.
6. Sykora V., Proshazka Z., Chem. Listy, 1953, p. 1674.
7. Franc J., Chem. Listy, 1955, p. 872.

DETERMINAREA IMPURITĂȚILOR ÎN BURETELE DE TITAN

Ing. Elena Cățoiu, ing. R. Bădoiu și Viorica Drăguț

Impuritățile, în special cele gazoase — N_2, O_2, H_2, C — chiar în cantități extrem de mici, influențează puternic proprietățile fizico-mecanice ale titanului. Aceste gaze se găsesc în titan, fie legate chimic — sub formă de nitruri, oxizi, hidruri, carburi — fie nelegate, umplînd porii, absorbite sau dizolvate în metal ca atare. În condițiile de laborator a fost posibilă numai determinarea oxigenului total și a azotului legat chimic.

Determinarea azotului

Titanul formează cu azotul nitruri extrem de greu solubile. Cel mai bun dizolvant al acestora este un amestec de acid fluoboric (HBF_4) și acid sulfuric ; în timpul dizolvării se pune în libertate H în stare născîndă, care descompune nitrura și leagă azotul sub forma de NH_4^+. Titanul, care formează ușor săruri complexe, trece în complexul fluoboric, iar NH^+ formează cu acidul sulfuric sulfatul de amoniu. Dozarea este continuată apoi după metoda clasică Kjeldahl, cu deosebirea că amoniacul degajat este prins în apă conținînd cîteva picături de reactiv Nessler și 1 ml soluție apoasă 1% de gelatină. Lichidul de prindere, colorat în galben și perfect limpede, este adus la balon cotat și colorimetrat cu filtrul verde. Conținutul de azot este calculat după o curbă trasată cu o sare de amoniu etalon, respectiv clorura de amoniu.

Camera în care se lucrează trebuie să aibă atmosfera curată, fără vapori de NH_3 sau NO_2. Apa utilizată trebuie să fie numai proaspăt distilată sau bidistilată.

Metoda descrisă a permis dozarea azotului în limitele 0,1—0,005%.

Determinarea oxigenului

Metoda de determinare constă în clorurarea probei în prezența unui exces de carbon, la 815°C :

$$Ti + O + 2Cl_2 + C \longrightarrow TiCl_4 + CO$$

$$TiO_2 + Cl_2 + 2C \longrightarrow TiCl_4 + 2CO$$

Excesul de clor trecut prin instalație formează cu oxidul de carbon $COCl_2$, iar cu eventualele impurități (Fe, Si) clorurile respective. CO este apoi oxidat la CO_2 și prins pe NaOH. Din diferența în greutate a tubului cu NaOH se calculează conținutul în O_2 al probei.

Determinarea necesită o aparatură special construită, căreia trebuie să i se asigure o perfectă etanșeitate.

Descrierea aparaturii

Argonul este introdus prin vasele spălătoare *1* și *2* conținînd H_2SO_4 concentrat, apoi, pentru reținerea oxigenului, este trecut printr-un tub de purificare *3*, încălzit electric la 250°C și umplut în prima jumătate cu șpan de cupru, iar în cealaltă jumătate cu pastile de oxid de cupru. Pentru reținerea urmelor de bioxid de carbon și de umiditate, argonul trece apoi prin tubul *5*, umplut pe jumătate cu azbest sodat și pe jumătate cu perclorat de magneziu. Această primă parte a instalației poate fi separată de restul ei prin robinetul r_1.

Clorul pătrunde în instalație prin vasele spălătoare *7* și *8* conținînd H_2SO_4 concentrat, trecînd, pentru reținerea umidității, prin tubul *9*, umplut cu P_2O_5.

Purificate, argonul și clorul intră prin tubul de CPV *10*, fixat la tubul *11*, în instalația propriu-zisă de dozare a oxigenului. Acest tub are o ramificație prevăzută cu un robinet r_2 care face legătura cu atmosfera ; la unul din capete este sudat un robinet mare *12* prin al cărui canal larg nacela cu proba de

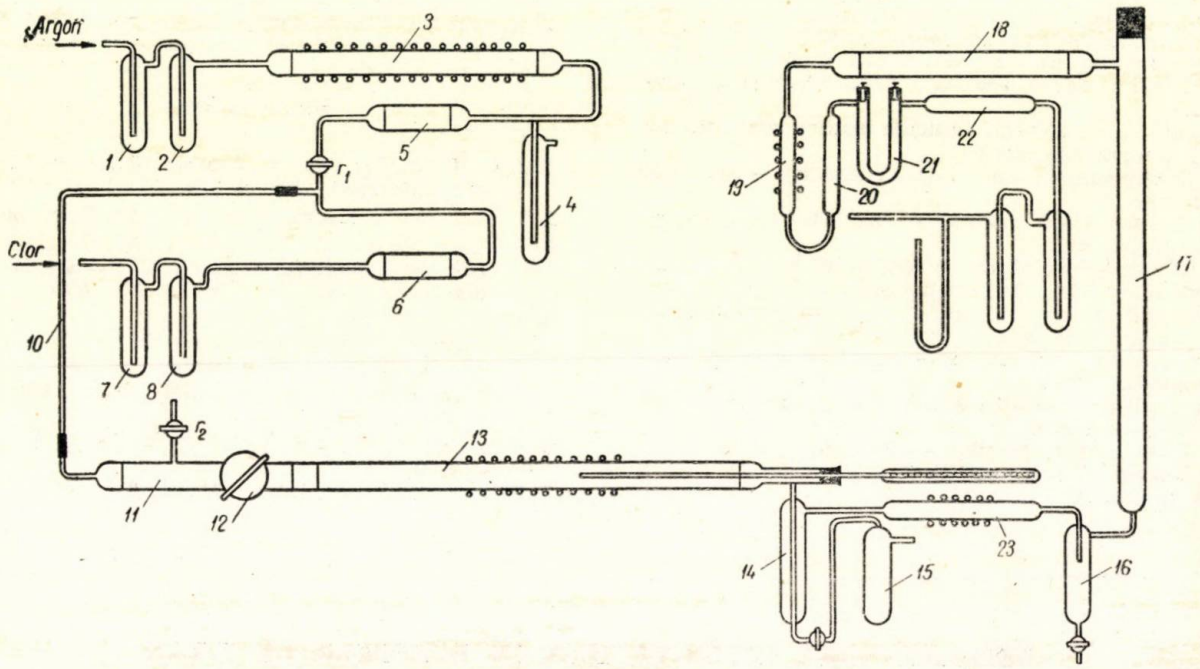


Fig. 1. Schema instalației pentru dozarea oxigenului în buretele de titan.

analizat poate trece cu ușurință. Tubul de combustie *13* cu diametrul = 2,5—3 cm, confecționat din cuarț, este încălzit electric la 825°C. Vasul *14* prinde clorurile formate în timpul reacției, evacuîndu-le prin vasul *15*, pe măsură ce se strîng. Gazele formate în timpul clorurării trec într-un alt tub de cuarț (cu diametrul = 1 cm) încălzit electric la 810°C, unde fosgenul este disociat în CO + Cl_2. Aceste două gaze trec prin coloana *17*, umplută cu bastonașe de stibiu metalic care reține clorul formînd $SbCl_5$, lichidă, care se scurge în vasul *16*. Oxidul de carbon, conținînd încă urme de clor, intră în tubul *18*, umplut cu bioxid de mangan, de unde, liber de urmele de clor, trece în tubul *19*, încălzit electric la 270°C și umplut cu pastile de oxid de cupru care permit trecerea CO în CO_2. Pentru reținerea ultimelor urme de umiditate din instalație, CO_2 format trece prin tubul *20*, umplut cu perclorat de magneziu, intrînd apoi în tubul *21*. Tubul *21* este un tub de cîntărire în formă de U, umplut jumătate cu azbest sodat pentru absorbția CO_2 și jumătate cu perclorat de magneziu pentru reținerea urmelor de umiditate care ar putea pătrunde în instalație prin capătul terminus pus în legătură cu atmosfera.

Toată instalația este montată pe un panou din lemn, acoperit cu tablă de aluminiu și susținut de cleme puternice. Panoul este pivotat pe un ax care trece prin centrul lui, permițînd o înclinare de maximum 30°, care înlesnește introducerea nacelei în cuptor.

Modul de lucru

Se încălzesc întîi cuptoarele la temperaturile respective. Se închid robinetele r_1 și r_2, se deschide robinetul *12* și se curăță aparatul cu clor timp de 10 min. Baza coloanei *17* se încălzește cu o flacără pentru a amorsa reacția. Se oprește curentul de clor, se deschide robinetul r_1 și se purjează cu argon timp de 30 min. Se închide robinetul *12*, se deschide r_2, astfel încît buretele să fie complet acoperit cu grafit. Se introduce nacela în tubul *11* și se purjează spațiul timp de 10 min cu argon ; se închide r_2 și se oprește curentul de argon. Se izolează argonul prin închiderea robinetului r_1 și se deschide robinetul *12*. Înainte de deschiderea robinetului *12* tubul de cîntărire se scoate cu grijă dopul tubului *11* și se așază cu foarte mare atenție nacela de cuarț conținînd circa 5 g burete de titan amestecat cu pulbere de grafit, *21*, cu dopurile închise, este cîntărit. Se așază tubul la loc, i se deschid dopurile, se înclină panoul suficient pentru a permite nacelei să treacă prin canalul robinetului *12* și să ajungă în partea încălzită a tubului de combustie. Se clorurează proba timp de două ore cu un debit de gaz de 120 cm^3/min. După două ore se oprește debitul de clor, se deschide r_1 și se purjează instalația 30 min cu argon cu un debit de 100 cm^3/min. La începutul acestei purjări apare în coloana *17* o ceață de $SbCl_3$. Se oprește pentru cîteva minute argonul și ceața condensează. După purjare se oprește încălzirea cuptoarelor, se scoate tubul *21* care, după jumătate de oră de menținere în exsicator, este cîntărit. Aparatul se înclină în sens invers și se scoate nacela din tubul de cuarț.

Conținutul în oxigen este dat de formula :

$$O_2\% = 0{,}03636 \quad \frac{A-B}{g} \quad 100$$

în care :

A este creșterea în greutate a tubului *21* în mg ;
B — valoarea probei oarbe în mg ;
g — greutatea buretelui luat pentru analiză.

Prepararea probei oarbe

Proba oarbă dă corecția pentru urmele de oxigen care pot fi conținute în clor. Înainte de analiza buretelui se umple cu grafit o nacelă de cuarț, care se ține în cuptor la 825°C, în curent de clor, timp de 30 min, experiența fiind efectuată în modul descris. După răcire, tubul *21* este desprins și cîntărit. Creșterea în greutate a tubului va reprezenta corecția necesară, *B*.

Au fost utilizate butelii de clor începute, deoarece clorul lichid proaspăt îmbuteliat are un oarecare conţinut de oxigen. Cînd clorul a ajuns la o treime din capacitatea buteliei, conţinutul în oxigen este sensibil redus. Grafitul folosit a fost de calitate spectrală. Şlifurile tuburilor *13* şi *16* au fost unse cu unsoare de silicon, iar restul şlifurilor cu unsoare de vid neagră Apiezon. Înainte de cîntărire, buretele de titan pentru analiză a fost bine spălat cu apă distilată, acetonă, alcool etilic şi apoi perfect uscat.

BIBLIOGRAFIE

1. Dîmov A. M., Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor, p. 429.
2. Thompson J. M., Determinarea impurităţilor în titan, Analytical Chemistry, vol. *25*, nr. 8, 1953, p. 1231.
3. Codell M., Norwitz G. şi Mikula J., Chimia analitică a titanului şi aliajelor sale, Analytical Chemistry, vol. *27*, nr. 9, 1955, p. 1379.
4. Elwell W. T., Analiza zirconiului şi aliajelor sale, Metall Industry, vol. *94*, nr. 13, 1959, p. 244.
5. Millner T., Hegedüş A., Dvorsky M., Metodă nouă pentru dozarea impurităţilor în titan, Acta Tech. Acad. Sci. Hungar, nr. 3—4, 1956.
6. Nekrasov B. V., Curs de chimie generală, p. 429.
7. Klacikо I. A., Atlasov A. G., Sapiro M. M., Determinarea gazelor, a incluziunilor nemetalice şi carburilor în oţeluri, Metallurghizdat, Moscova, 1953.
8. Turovţeva Z. M. şi Halitov R. S., Determinarea oxigenului şi hidrogenului în titanul metalic, Jurnal Analiticeskoi Himii, nr. 6, 1957, p. 720—722.
9. Elwell W. T. şi Peake D. M., Determinarea oxigenului în titan şi aliajele sale, The Analyst, vol. *82*, nr. 980, 1957, p. 734—742.

SCURTE COMUNICĂRI

Al. Sauciuc, J. Sauciuc: **Determinarea spectrofotometrică a *N*-(pirolidinometil)-tetraciclinei**

N-(pirolidinometil)-tetraciclina, notată în prezenta lucrare PMT, este formă injectabilă de tetraciclină recent introdusă în terapia cu antibiotice. În literatură, în afară de o metodă microbiologică, nu este descrisă nici o metodă de dozare. Pentru urmărirea procesului tehnologic de fabricare a acestui produs, precum şi pentru controlul diferitelor forme galenice, a fost necesară elaborarea unei metode de dozare rapide şi suficient de exacte. S-a încercat cu succes degradarea acidă, larg aplicată la dozarea tetraciclinei şi clortetraciclinei.

Spectrul de absorbţie în U.V. şi vizibil al PMT în HCl 0,1 *n* (fig. 1)

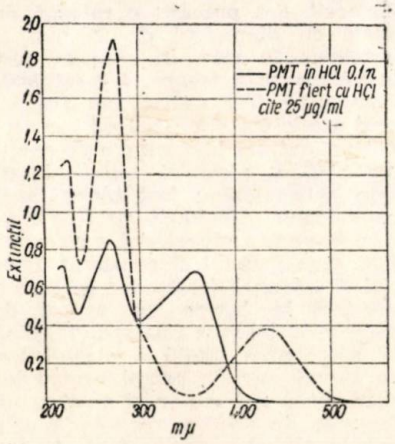


Fig. 1.

este foarte asemănător cu al tetraciclinei, prezentînd trei maxime: 218, 268 şi 356 mμ, cu extincţiile specifice ($E_{1\,cm}^{1\%}$ 288, respectiv 340 şi 276; spectrul de absorbţie al produsului de degradare acidă (fig. 1) este, de asemenea, asemănător cu cel al anhidrotetraciclinei, prezentînd trei maxime: 224, 274 şi 431 mμ, cu extincţiile specifice 508, respectiv 765 şi 153 (calculate la concentraţii echivalente de PMT). Degradarea acidă s-a efectuat în condiţiile metodei propuse. Determinările au fost executate cu PMT de producţie indigenă; probe executate cu PMT extras din produsul german Reverin au confirmat datele obţinute.

Deoarece spectrofotometrarea directă a soluţiilor de PMT ar duce la valori mărite pe seama eventualelor impurităţi şi produşi de degradare, este raţională spectrofotometrarea după degradare acidă, faţă de martor nedegradat. Maximul din regiunea violetă a spectrului vizibil (431 mμ pentru PMT), folosit frecvent la dozarea tetraciclinei şi clortetraciclinei, este utilizat şi în metoda prezentată. Extincţia specifică determinată faţă de soluţia nefiartă cu acid este 150 (calculată la concentraţii echivalente de PMT pentru soluţii conţinînd pînă la 50μ g/ml în cuve de 1 cm). Datorită extinctiei specifice mari, maximul de la 274 mμ ar fi potrivit pentru determinări cantitative precedate de separări prin cromatografie pe hîrtie, problemă asupra căreia se va reveni în altă lucrare.

Pentru efectuarea determinării, 2 ml solutie apoasă de PMT, conţinînd 500—1 500 µg produs, se tratează într-o eprubetă cu 2 ml HCl 3 *n* şi se mentin 5 min într-o baie de apă care fierbe (încălzirea între 4 si 6 min nu influenţează sensibil valoarea extinctiei); proba răcită este diluată la 20 sau 25 ml cu apă distilată. Proba se tratează cu 2 ml HCl 3 *n* şi se diluează la 20 sau 25 ml — extincţia probei este constantă timp de 90 min pe cînd a martorului este în crestere, începînd cu 3—5 min de la acidulare — după care se efectuează imediat spectrofotometrarea la 431 mμ, faţă de un martor preparat prin diluarea a 2 ml soluţie de PMT la circa 17 ml.

Determinarea se poate efectua şi la fotometrul Pulfrich (filtrul S_{12}) sau fotometrul FEK-M (filtrul violet). Respectînd operaţiile indicate, se utilizează pentru determinare 2 ml soluţie conţinînd 1 000—3 000 μg PMT; pentru calcul este necesară o curbă de calibrare (nerectilinie din cauza selectivităţii reduse a filtrelor).

Lucrare executată în laboratorul serviciului cercetări al Fabricii de antibiotice-Iaşi

M. Sterescu şi V. Pelloni: **Dozarea fotometrică a sparteinei în prezenţa fenacetinei, cofeinei şi aspirinei**

Dozarea sparteinei în prezenţa fenacetinei, cofeinei şi aspirinei constituie o problemă analitică dificil de rezolvat prin metodele chimice clasice (extracţii cu solvenţi organici, titrări etc.).

În mediu slab acid sparteina precipită cu reinekatul de amoniu, pe cînd celelalte componente nu precipită. Pe baza acestei observaţii a fost stabilită o metodă fotometrică rapidă şi simplă care a putut fi aplicată şi la dozarea sparteinei din antinevralgice, stabilindu-se pentru un comprimat următoarea formulă: aspirină 0,4 g, fenacetină 0,10 g, sulfat de sparteină 0,02 g, cofeină 0,03 g, amidon 0,12 g, talc 0,02 g, gelatină 0,01 g. Se cîntăresc 20 comprimate şi se pulverizează; se cîntăreste o cantitate de pulbere corespunzătoare la 0,05 g sulfat de sparteină. Pulberea se trece cantitativ, prin spălare cu 15 ml apă, într-un erlenmayer cu dop. de 50 ml. Se agită 10 min şi se filtrează într-un balon cotat de 25 ml. Pulberea se mai agită de două ori cu cîte 5 ml apă, care se

filtrează în același balon cotat. Balonul se aduce la semn cu apă. Se iau două eprubete, numerotate 1 și 2 ; în eprubeta nr. 1 se pipetează 1,5 ml soluție etalon (0,02 g sulfat de sparteină se dizolvă în 10 ml apă la balon cotat), iar în eprubeta nr. 2, 1,5 ml soluție din probă. Se adaugă în ambele eprubete cîte 0,5 ml acid clorhidric *n*/1 și cîte 4 ml reactiv (2 g reinekat de amoniu se dizolvă în 100 ml apă distilată. Soluția se ține în apă cu gheață timp de 30 min, se filtrează și se menține în apă cu gheață tot timpul lucrului. Se prepară proaspăt). Se agită și se lasă să stea 30 min în apă cu gheață.

Precipitatele depuse sînt filtrate prin filtre I.G.$_4$ la un vid slab, spălate cu cîte 2 ml apă distilată răcită la gheață și dizolvate în cîte 5—6 ml acetonă. Soluțiile acetonice se completează cu acetonă la 10 ml în baloane cotate.

Soluțiile colorate în roz se citesc la fotometru pe filtrul spectral S_{53} (530 mμ), față de apă ca martor. Cantitatea de sulfat de sparteină, exprimată în grame (x) pentru un comprimat se calculează din formula :

$$x = \frac{E_1}{E_2} \cdot 0{,}02$$

în care :

E_1 este extincția probei ;
E_2 — extincția etalonului.
Precizia metodei este $\pm$ 3%.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

Al. Sauciuc, J. Sauciuc : **Metodă pentru dozarea streptomicinei din lichide de cultură**

Dintre metodele chimice de dozare a streptomicinei, cea bazată pe reacția maltolului este mai mult utilizată. Metoda impune — aplicată la lichide de cultură — îndepărtarea produșilor biologici stînjenitori, realizată adesea prin distilare (Eisenman, Borovieckа). În scopul purificării, utilizarea ioniților este laborioasă (silicagel Bruns, cationitul carboxilic ROA Pecack, sau nu asigură o elutie cantitativă (cationitul carboxilic Amberlite IRC—50 Doery, John).

În metoda prezentată se lucrează cu cationitul carboxilic KB_4P_9, utilizat la purificarea streptomicinei pe scară industrială. Deoarece nu s-a obținut o eluare cantitativă decît cu un volum mare de eluant sau cu o durată lungă a procesului, condiții defavorabile unei metode de analiză, s-a presupus că, prin trecerea parțială a rășinii în forma Na^+, vor participa la schimbul ionic doar grupările carboxilice de la periferia granulelor, deci se vor realiza condiții favorabile unei elutii mai rapide. Astfel, a fost studiată variația randamentului eluției funcție de gradul de trecere a rășinii în forma Na^+. Rezultatele prezentate în fig. 1 justifică recomandarea de a se lucra cu o rășină trecută 12% în forma Na^+ (detaliile experimentale sînt cele ale metodei de analiză propusă de continuare).

Pentru obținerea rășinii 12% forma Na^+, rășina în forma H^+, suspendată în apă, se tratează cu NaOH $2n$ calculat pentru 12% din capacitatea de schimb a rășinii pentru Na^+ ; după o agitare de o jumătate de oră se spală și se usucă.

Coloanele utilizate pentru analiză se încarcă pe porțiunea mediană (diametrul interior 6 mm, lungimea 90 mm) cu rășina în prealabil umflată în apă (se consumă 0,6—0,7 g rășină uscată). În partea superioară lărgită se introduc 1—5 ml lichid de cultură filtrat, neutralizat, cu un conținut total de 1 000—3 000 U streptomicină și se înlocuiește obturatorul de la partea inferioară cu o capilară aleasă pentru un debit de curgere de 1.2—1,6 ml/min. După sorbție și spălarea coloanei cu 10 ml apă, cu același debit ca și la sorbție, se atașează o altă capilară

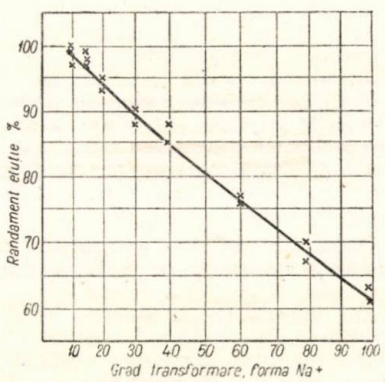


Fig. 1.

aleasă pentru un debit de 0,3—0,4 ml/min și se efectuează eluția cu 10 ml H_2SO_4 0,5 n, colectîndu-se eluatul într-o eprubetă marcată la 25 ml. Reacția de culoare se efectuează în condițiile stabilite de Karțeva după neutralizarea cu NaOH 2 n în prezența fenolftaleinei, adăugîndu-se 2 ml NaOH 0,5 n ; proba se menține 4 min în baia de apă care fierbe și se tratează după răcire cu 2 ml alaun feriamoniacal 5% în acid sulfuric 3 n. Proba diluată la 25 ml se fotometrează în cuve de 5 cm la fotometrul Pulfrich (Filtrul S_{53}) sau FEK-M (filtrul verde) față de un martor preparat din 23 ml apă și 2 ml alaun feriamoniacal. Pe curba de calibrare construită direct, fără sorbție-eluție, cu un produs de puritate înaltă, sau în condițiile analizei cu un produs comercial cu activitatea biologică cunoscută, se găsește conținutul de streptomicină al probei.

Eluatul este potrivit și pentru dozarea monazido-streptomicinei cu antronă, prin metoda propusă de Sențkaia.

La verificarea metodei comparativ cu metoda microbiologică, în 15 probe, au fost obținute variații de $\pm$5%, întru totul satisfăcătoare.

Lucrare executată în laboratorul serviciului cercetări al Fabricii de antibiotice-Iași

M. Sterescu, N. Keim, M. Popa : **Aplicații ale cromatografiei pe coloană de celuloză, în scopuri analitice și preparative**

1) Dozarea alcaloizilor totali din secara cornută
2) Recuperarea bromurei de l-*n*-butil-scopolamoniu (Scobutil, Buscopan), din reziduuri

Cromatografia pe hîrtie este indicată în analiza amestecurilor complexe de substanțe ; pentru scopuri preparative această metodă nu mai este însă corespunzătoare, fiind necesare procedee speciale. Un procedeu mult utilizat este cromatografia de repartiție pe o coloană de celuloză ; se folosește în general pulberea din celuloză de bumbac, de diferite proveniențe.

Studiile analitice, efectuate asupra alcaloizilor din secara cornută și asupra alcaloizilor tropici, prin cromatografie pe hîrtie, au permis stabilirea condițiilor optime de separare și dozare a acestor substanțe. A fost urmărită realizarea unei metode mai simple de dozare a alcaloizilor de tip indolic din secara cornută și creșterea randamentelor de reacție în procesul de sinteză a bromurii de l-*n*-butil-scopolamoniu din scopolamină ; sistemele de dizolvanți folosite la cromatografia pe hîrtie și aplicate la coloana de pulbere de celuloză au dat rezultate foarte bune.

1) Pentru dozarea alcaloizilor totali din extrase benzenice de secară cornută a fost folosită pulbere de celuloză din lemn de molid, de la Zărnești. S-a pregătit o coloană de sticlă cu diametrul de 20 mm și lungimea 20 mm, în care au fost introduse, prin tasare, 4 g celuloză. Coloana a fost spălată cu 100 ml acid acetic 5% și cu 100 ml benzen ; 100 ml extract benzenic, care conținea 0,03 g alcaloizi totali (dozați prin extracție) au fost trecuți apoi pe coloană. Alcaloizii au fost reținuți în partea superioară a coloanei, fapt care a putut fi constatat datorită fluorescenței albastre pe care o prezintă la lampa cu vapori de mercur. Coloana a fost spălată, pînă la antrenarea totală a alcaloizilor, cu 50 ml eter de petrol pentru îndepărtarea grăsimilor și apoi cu un amestec de soluție apoasă de acid tartric 5% și acetonă (9+1, în volume). Alcaloizii au fost apoi dozați fotometric, folosind reacția de culoare cu *p*-dimetilamino-benzaldehidă.

Pentru dozarea alcaloizilor totali din drogă, 1 g drogă se extrage timp de două ore, la soxlet, cu eter de petrol, pentru îndepărtarea grăsimilor. După alcalinizare cu amo-

filtrează în același balon cotat. Balonul se aduce la semn cu apă. Se iau două eprubete, numerotate 1 și 2 ; în eprubeta nr. 1 se pipetează 1,5 ml soluție etalon (0,02 g sulfat de sparteină se dizolvă în 10 ml apă la balon cotat), iar în eprubeta nr. 2, 1,5 ml soluție din probă. Se adaugă în ambele eprubete cîte 0,5 ml acid clorhidric *n*/1 și cîte 4 ml reactiv (2 g reinekat de amoniu se dizolvă în 100 ml apă distilată. Soluția se ține în apă cu gheață timp de 30 min, se filtrează și se menține în apă cu gheață tot timpul lucrului. Se prepară proaspăt). Se agită și se lasă să stea 30 min în apă cu gheață.

Precipitatele depuse sînt filtrate prin filtre I.G.$_4$ la un vid slab, spălate cu cîte 2 ml apă distilată răcită la gheață și dizolvate în cîte 5—6 ml acetonă. Soluțiile acetonice se completează cu acetonă la 10 ml în baloane cotate.

Soluțiile colorate în roz se citesc la fotometru pe filtrul spectral S_{53} (530 mμ), față de apă ca martor. Cantitatea de sulfat de sparteină, exprimată în grame (*x*) pentru un comprimat se calculează din formula :

$$x = \frac{E_1}{E_2} \cdot 0{,}02$$

în care :

E_1 este extincția probei ;
E_2 — extincția etalonului.
Precizia metodei este ± 3%.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

Al. Sauciuc, J. Sauciuc : **Metodă pentru dozarea streptomicinei din lichide de cultură**

Dintre metodele chimice de dozare a streptomicinei, cea bazată pe reacția maltolului este mai mult utilizată. Metoda impune — aplicată la lichide de cultură — îndepărtarea produșilor biologici stînjenitori, realizată adesea prin distilare (Eisenman, Borovieckа). În scopul purificării, utilizarea ioniților este laborioasă (silicagel Bruns, cationitul carboxilic ROA Pecack, sau nu asigură o elutie cantitativă (cationitul carboxilic Amberlite IRC—50 Doery, John).

În metoda prezentată se lucrează cu cationitul carboxilic KB_4P_9, utilizat la purificarea streptomicinei pe scară industrială. Deoarece nu s-a obținut o eluare cantitativă decît cu un volum mare de eluant sau cu o durată lungă a procesului, condiții defavorabile unei metode de analiză, s-a presupus că, prin trecerea parțială a răsinii în forma Na^+, vor participa la schimbul ionic doar grupările carboxilice de la periferia granulelor, deci se vor realiza condiții favorabile unei elutii mai rapide. Astfel, a fost studiată variația randamentului eluției funcție de gradul de trecere a rășinii în forma Na^+. Rezultatele prezentate în fig. 1 justifică recomandarea de a se lucra cu o rășină trecută 12% în forma Na^+ (detaliile experimentale sînt cele ale metodei de analiză propusă de continuare).

Pentru obținerea rășinii 12% forma Na^+, rășina în forma H^+, suspendată în apă, se tratează cu NaOH *2n* calculat pentru 12% din capacitatea de schimb a rășinii pentru Na^+ ; după o agitare de o jumătate de oră se spală și se usucă.

Coloanele utilizate pentru analiză se încarcă pe porțiunea mediană (diametrul interior 6 mm, lungimea 90 mm) cu rășina în prealabil umflată în apă (se consumă 0,6—0,7 g rășină uscată). În partea superioară lărgită se introduc 1—5 ml lichid de cultură filtrat, neutralizat, cu un conținut total de 1 000—3 000 U streptomicină și se înlocuiește obturatorul de la partea inferioară cu o capilară aleasă pentru un debit de curgere de 1.2—1,6 ml/min. După sorbție și spălarea coloanei cu 10 ml apă, cu acelasi debit ca si la sorbție, se atașează o altă capilară

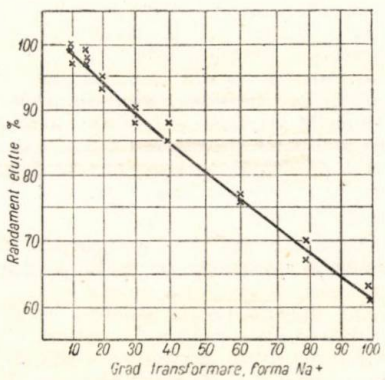


Fig. 1.

aleasă pentru un debit de 0,3—0,4 ml/min și se efectuează eluția cu 10 ml H_2SO_4 0,5 *n*, colectîndu-se eluatul într-o eprubetă marcată la 25 ml. Reacția de culoare se efectuează în condițiile stabilite de Karțeva după neutralizarea cu NaOH 2 *n* în prezența fenolftaleinei, adăugîndu-se 2 ml NaOH 0,5 *n* ; proba se menține 4 min în baia de apă care fierbe și se tratează după răcire cu 2 ml alaun feriamoniacal 5% în acid sulfuric 3 *n*. Proba diluată la 25 ml se fotometrează în cuve de 5 cm la fotometrul Pulfrich (Filtrul S_{53}) sau FEK-M (filtrul verde) față de un martor preparat din 23 ml apă și 2 ml alaun feriamoniacal. Pe curba de calibrare construită direct, fără sorbție-eluție, cu un produs de puritate înaltă, sau în condițiile analizei cu un produs comercial cu activitatea biologică cunoscută, se găsește conținutul de streptomicină al probei.

Eluatul este potrivit și pentru dozarea monazido-streptomicinei cu antronă, prin metoda propusă de Sențkaia.

La verificarea metodei comparativ cu metoda microbiologică, în 15 probe, au fost obținute variații de ±5%, întru totul satisfăcătoare.

Lucrare executată în laboratorul serviciului cercetări al Fabricii de antibiotice-Iași

M. Sterescu, N. Keim, M. Popa : **Aplicații ale cromatografiei pe coloană de celuloză, în scopuri analitice și preparative**

1) Dozarea alcaloizilor totali din secara cornută
2) Recuperarea bromurei de l-*n*-butil-scopolamoniu (Scobutil, Buscopan), din reziduuri

Cromatografia pe hîrtie este indicată în analiza amestecurilor complexe de substanțe ; pentru scopuri preparative această metodă nu mai este însă corespunzătoare, fiind necesare procedee speciale. Un procedeu mult utilizat este cromatografia de repartiție pe o coloană de celuloză ; se folosește în general pulberea din celuloză de bumbac, de diferite proveniențe.

Studiile analitice, efectuate asupra alcaloizilor din secara cornută și asupra alcaloizilor tropici, prin cromatografie pe hîrtie, au permis stabilirea condițiilor optime de separare și dozare a acestor substanțe. A fost urmărită realizarea unei metode mai simple de dozare a alcaloizilor de tip indolic din secara cornută și creșterea randamentelor de reactie în procesul de sinteză a bromurii de l-*n*-butil-scopolamoniu din scopolamină ; sistemele de dizolvanți folosite la cromatografia pe hîrtie și aplicate la coloana de pulbere de celuloză au dat rezultate foarte bune.

1) Pentru dozarea alcaloizilor totali din extrase benzenice de secară cornută a fost folosită pulbere de celuloză din lemn de molid, de la Zărnești. S-a pregătit o coloană de sticlă cu diametrul de 20 mm și lungimea 20 mm, în care au fost introduse, prin tasare, 4 g celuloză. Coloana a fost spălată cu 100 ml acid acetic 5% și cu 100 ml benzen ; 100 ml extract benzenic, care conținea 0,03 g alcaloizi totali (dozati prin extracție) au fost trecuți apoi pe coloană. Alcaloizii au fost reținuti în partea superioară a coloanei, fapt care a putut fi constatat datorită fluorescenței albastre pe care o prezintă la lampa cu vapori de mercur. Coloana a fost spălată, pînă la antrenarea totală a alcaloizilor, cu 50 ml eter de petrol pentru îndepărtarea grăsimilor și apoi cu un amestec de solutie apoasă de acid tartric 5% si acetonă (9+1, în volume). Alcaloizii au fost apoi dozati fotometric, folosind reactia de culoare cu *p*-dimetilamino-benzaldehidă.

Pentru dozarea alcaloizilor totali din drogă, 1 g drogă se extrage timp de două ore, la soxlet, cu eter de petrol, pentru îndepărtarea grăsimilor. După alcalinizare cu amo-

niac, droga se extrage din nou, timp de două ore, la soxlet, cu eter etilic. Eterul se concentrează la circa 10 ml şi se aduce pe o coloană de acelaşi diametru, pregătită din 2 g celuloză pulbere, tratată în prealabil cu acid acetic 5%. Alcaloizii reţinuţi pe coloană sînt spălaţi cu aceeaşi soluţie tartrică şi dozaţi fotometric.

Rezultatele concordă cu cele obţinute după F.R.VII.

2) În procesul de sinteză a bromurii de l-*n*-butilscopolamoniu se obţin reziduuri cu un conţinut de circa 12% scopolamină şi 6—8% bromură de l-*n*-butil-scopolamoniu. Pentru stabilirea condiţiilor de lucru a fost folosită în încercările efectuate o coloană de sticlă, cu lungimea de 40 cm şi cu diametrul de 3 cm. Coloana a fost umplută cu pulbere de celuloză *, îmbibată, în prealabil, cu formamidă (celuloza se îmbibă cu un amestec de formamidă-alcool 1 : 1 şi se lasă 15 min la aer, pentru îndepărtarea alcoolului, apoi se introduce în coloană, prin tasare uşoară cu un piston de sticlă).

Reziduurile, dizolvate în cantitatea minimă de cloroform, se amestecă bine cu cantitatea necesară de pulbere de celuloză şi se aduc peste coloana de celuloză îmbibată cu formamidă, viteza de scurgere fiind reglată la 40 picături/min. Coloana se spală cu cloroform. Spălarea se continuă pînă ce cloroformul, după evaporare, nu mai dă reacţia pentru alcaloizi. Cloroformul antrenează întreaga cantitate de scopolamină, iar scopolamina se recuperează prin distilare în vid. Bromura de l-*n*-butil-scopolamoniu rămîne pe coloană, din care se poate extrage cu alcool metilic la fierbere.

* S-a folosit pulbere de celuloză din bumbac, pregătită la ICPSH, Bucureşti.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

PROTECŢIA MUNCII

DETECŢIA SUBSTANŢELOR TOXICE DIN ATMOSFERA LOCURILOR DE MUNCĂ

Ing. N. Dumitrescu şi ing. Z. Ionescu

Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al Consiliului Central al Sindicatelor

Paralel cu dezvoltarea industriei din ţara noastră, aplicarea în producţie a măsurilor de tehnica securităţii şi protecţia muncii capătă o importanţă tot mai mare.

Muncitorii care lucrează într-o atmosferă viciată capătă în timp o obişnuinţă relativă faţă de anumite substanţe toxice şi nu pot sesiza pericolul intoxicării. De aceea, una din multiplele şi variatele probleme ridicate în industrie şi în special în industria chimică este detectarea şi dozarea rapidă a gazelor, vaporilor, prafului şi aerosolilor toxici din atmosfera locurilor de muncă. Astfel se poate cunoaşte din timp concentraţia substanţelor toxice din aer şi se pot lua măsurile necesare de protecţie a muncii.

Datorită progresului tehnic, această detecţie se poate face în prezent în mod automat, prezenţa unor substanţe toxice fiind semnalizată optic şi acustic. La staţia mică de rolan de la Săvineşti, de exemplu, eventualele scăpări de vapori toxici de acid cianhidric sînt semnalizate automat, ceea ce permite luarea imediată a măsurilor de protecţie corespunzătoare.

Cauza vicierii atmosferei locului de muncă trebuie de cele mai multe ori căutată în lipsa etanşeităţii conductelor, recipientelor şi aparaturii. Controlul acestora trebuie efectuat atît la începutul cît şi în timpul lucrului, pentru a se evita vicierea atmosferei, care poate duce la accidente şi intoxicaţii grave. Atmosfera locurilor de muncă mai poate fi viciată şi din motive obiective; în industria minieră, de exemplu, se produc uneori emanaţii foarte puternice de gaz metan, oxid de carbon, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon etc.

Detectarea şi dozarea substanţelor toxice din atmosfera locurilor de muncă, precum şi controlul etanşeităţii aparaturii, recipientelor şi conductelor, nu constituie o problemă proprie numai industriei chimice, ci este o problemă a tuturor ramurilor industriale care folosesc produse sau procedee chimice.

Este cunoscut faptul că substanţele toxice pot provoca intoxicaţii nu numai pe cale respiratorie sau digestivă, ci şi prin pătrunderea lor prin piele. Cercetările efectuate asupra animalelor şi constatările făcute în anumite cazuri de intoxicaţii au permis stabilirea concentraţiilor pe care organismul omenesc le poate suporta un anumit interval de timp, fără a suferi o influenţă dăunătoare.

Concentraţia maximă a unei substanţe toxice în aerul zonei de lucru suportabilă pentru organismul omenesc timp de 8 ore zilnic, în condiţiile procesului de muncă, a fost stabilită prin lege drept concentraţie limită maximă admisibilă a acelei substanţe.

În ţara noastră, concentraţiile maxime admisibile în atmosfera locurilor de muncă sînt stabilite prin STAS 1238-56 şi prin „Normele sanitare pentru amplasarea şi proiectarea întreprinderilor industriale" aprobate prin H.C.M. nr. 769/1957. În U.R.S.S. au fost recent stabilite noi limite ale concentraţiilor maxime admisibile, multe din ele mai mici decît cele în vigoare pînă atunci; totodată au fost introduse în listă numeroase substanţe care au

căpătat utilizări industriale. Astfel, față de vechea concentrație limită maximă admisibilă a acetaldehidei de 0,1 mg/l, noile normative sovietice publicate în 1959 prevăd 0,005 mg/l. O asemenea reglementare prin lege a concentrației limită maximă admisibile există și în celelalte țări socialiste, ca R. S. Cehoslovacă, R. P. Polonă etc. În S.U.A., Anglia, R. F. G., Italia și în alte țări capitaliste, concentrațiile maxime admisibile nu sînt obligatorii, ci recomandate, ele fiind în general mai mari decît în U.R.S.S. De exemplu, în Anglia și S.U.A. concentrația limită maximă admisibilă a acetaldehidei este de 0,36 mg/l. Aceasta dovedește grija deosebită față de oamenii muncii a sistemului socialist, spre deosebire de sistemul capitalist.

Un alt aspect al acestei probleme este prevenirea exploziilor prin controlul permanent al concentrației gazelor și vaporilor explozivi din atmosfera locurilor de muncă și mai ales al utilajelor care pot infecta atmosfera prin lipsa de etanșeitate.

Pentru determinarea concentrațiilor de gaze, vapori, praf și aerosoli toxici, explozivi, etc. se folosesc metode fizice sau chimice.

Aparatele folosind metodele fizice de detecție sînt construite fie pe principiul conductibilității termice, fie al măsurării căldurii de reacție sau optico-acustice, magnetice, etc. Analiza cantitativă fină, care folosește metode fizice sau chimice, cere un laborator utilat cu aparatură delicată și complexă, precum și un personal calificat, cu o pregătire specială tehnico-științifică. Această aparatură nu poate fi utilizată curent la locul de muncă, datorită faptului că se dereglează ușor la transport și amplasarea ei este dificilă.

Aparatele folosite în dozarea rapidă a gazelor, vaporilor, pulberilor și aerosolilor toxici din atmosfera locurilor de muncă sînt mai simple, mai robuste și mai ușor de mînuit. Datorită calităților lor, aceste aparate pot fi încredințate și unui personal cu o calificare mai redusă, dar instruit.

În unele cazuri, precizia determinării rapide a concentrației gazelor, vaporilor, etc., merge numai pînă la stabilirea depășirii concentrației maxime admisibile, indicînd dacă concentrația este toxică sau mortală; în altele, precizia determinării este aproape cantitativă: de exemplu, tubul detector de hidrogen sulfurat este sensibil și înregistrează pe scala concentrațiilor 0,005—1 mg/l, ridicînd prin aceasta valoarea metodei rapide de dozare.

Pentru a constata prezența gazelor și vaporilor toxici în atmosfera locurilor de muncă, atunci cînd este suficientă o determinare aproximativă a concentrației, se folosește, ca metodă chimică rapidă, detecția pe hîrtie de filtru.

Detecția pe hîrtie de filtru

În acest scop se folosesc fîșii de hîrtie de filtru impregnate cu reactivul sensibil și specific substanței toxice de detectat. Funcție de sensibilitatea reactivului — deci de variația intensității culorii obținute — detecția poate lua aspecte diferite, începînd de la simpla semnalizare pînă la determinarea semicantitativă a concentrației substanței toxice în atmosferă, atunci cînd se lucrează cu grijă.

Agitînd un anumit timp în atmosfera viciată fîșia de hîrtie de filtru impregnată, aceasta se colorează în nuanța corespunzătoare concentrației toxicului în atmosferă. Pentru etalonare se pregătește o cameră de gaze cu o serie de concentrații cunoscute ale toxicului respectiv. Intensitatea culorii pe hîrtia de filtru, după ce a stat un anumit timp în camera de gaze, este proporțională cu concentrația gazului toxic. Nuanțele rezultate vor fi reproduse într-o scală de culori, fiecare din ele corespunzînd unei anumite concentrații. Comparînd culoarea obținută în atmosfera locului de muncă cu scala obținută în camera de gaze se găsește ușor valoarea concentrației gazului în atmosfera locului de muncă.

Dezavantajul pe care-l prezintă aceste hîrtii reactive este acela că ele trebuie, în general, proaspăt preparate, deoarece își pierd cu timpul proprietățile reactive, cum ar fi de exemplu la detectarea vaporilor de mercur, a amoniacului, hidrogenului sulfurat, etc. Cazurile în care hîrtiile de filtru reactive pot fi folosite nu sînt prea numeroase.

Detecția pe hîrtie de filtru impregnată mai poate fi făcută cu ajutorul unui dispozitiv care prinde hîrtia de filtru, atașînd-o unei pompe manuale de detecție. Absorbind o anumită cantitate de gaz, vapori, praf sau aerosoli cu ajutorul pompei de detecție, hîrtia de filtru se colorează în nuanța corespunzătoare concentrației gazului.

Prin metoda detecției pe hîrtie de filtru a fost determinată prezența vaporilor de mercur, a hidrogenului sulfurat, fosgenului, oxidului de carbon, acidului cianhidric, aminelor aromatice, anilinei etc.

Detecția pe tuburi detectoare

O altă metodă chimică de detecție rapidă este detecția pe tuburi detectoare. Modul lor de funcționare se bazează pe principiul trecerii unei anumite cantități de aer conținînd gazul toxic de analizat prin tuburi detectoare, în general umplute cu silicagel impregnat cu reactivul specific și sensibil pentru gazul de analizat. La trecerea aerului viciat prin tubul detector, acesta se colorează pe o lungime corespunzătoare concentrației gazului toxic conținut în atmosfera locului de muncă.

Culoarea care se formează în urma reacției dintre substanța reactivă cu care a fost impregnat silicagelul și gazul sau vaporii toxici aspirați trebuie să se propage în mod uniform în lungul tubului de detecție. Formarea franjurilor colorate care înaintează dincolo de frontul normal al culorii se datorește impregnării neuniforme a silicagelului, tasării necorespunzătoare și unei viteze mărite de trecere a gazului. Îndepărtarea acestor deficiențe conduce la un front bine delimitat de culoare normală care permite o justă apreciere a concentrației gazului.

Prepararea suportului solid, în general silicagelul, constituie operația esențială în realizarea unui tub detector bun. Silicagelul adecvat detecției trebuie să fie pur, neutru și cu granulația cît mai potrivită reactivului cu care va fi impregnat. Puterea de absorbție dinamică a silicagelului trebuie să fie de minimum 45% benzen, pentru a asigura o absorbție bună atît a reactivului la prepararea detectorului cît și a substanței toxice. Impregnarea silicagelului cu reactivul specific se va face cît mai uniform, pentru toată cantitatea de silicagel care constituie încărcătura unui lot de tuburi detectoare.

Prepararea, impregnarea și introducerea silicagelului în tuburile de sticlă trebuie executate în încăperi cu atmosferă pură fără urme de gaze, vapori, fum sau praf ; aparatura și sticlăria de laborator trebuie să fie perfect curate. Prezența unor gaze sau vapori în aerul laboratoarelor în timpul acestor operațiuni poate denatura rezultatele sau chiar compromite definitiv tubul detector.

Reactivul pentru impregnarea silicagelului trebuie să fie specific și sensibil chiar la concentrații mici ale toxicului respectiv. Dacă reactivul este foarte volatil, pierzîndu-se la închiderea capetelor tubului cu flacără, sau este mai puțin rezistent în timp, silicagelul nu va fi impregnat de la început ; reactivul va fi închis într-o fiolă de dimensiuni mici, care se sparge în momentul întrebuințării în dispozitivul atașat pompei de detecție, după ce au fost tăiate capetele tubului de sticlă. Silicagelul cu reactiv este astfel impregnat chiar înainte ca aerul viciat să fie aspirat prin tub.

Tuburile în care se încarcă silicagelul impregnat sînt din sticlă neutră, avînd dimensiuni între următoarele limite : diametrul exterior 7,5—8 mm, grosimea pereților 0,5—1 mm, lungimea tubului 120—140 mm. Aceste cifre nu constituie o normă obligatorie ; practica a arătat însă că ele sînt cele mai raționale.

Tuburile se încarcă pe o lungime de circa 85—95 mm ; la ambele capete, pentru susținerea încărcăturii, se află cîte un tampon de vată de sticlă, cu grosimea de 5 mm. Silicagelul este tasat în tub prin bătaia ușoară a pereților tubului, pînă ce nivelul lui nu mai scade.

Rezistența opusă trecerii unui curent de aer — jena tubului — trebuie să fie cuprinsă între 120—150 mm C.A., pentru a permite absorbția substanței toxice din aerul viciat. Jena tubului este în funcție de granulația silicagelului, de felul cum a fost tasat, de viteza aerului aspirat și de îndesarea tampoanelor de vată.

După stabilirea jenei necesare pe tub, se măsoară lungimea coloanei de silicagel și cantitatea de silicagel folosită ; aceste valori vor fi reproduse la încărcarea tuturor tuburilor detectoare din același lot.

Proporția dintre lungimea coloanei de silicagel colorată prin absorbția toxicului și concentrația acestuia se stabilește în prealabil în laborator, cu ajutorul camerei de gaze. Într-un volum cunoscut al acesteia se pregătește o serie de concentrații succesive de substanțe toxice. Din aceste camere, după omogenizarea conținutului lor, se aspiră, cu un debit constant, un anumit volum de aer, și se măsoară lungimea coloanei de silicagel intrată în reacție (colorată). Se fac mai multe determinări pentru aceeași concentrație și se ia în considerație media măsurătorilor efectuate.

Valorile obținute sînt marcate pe tuburi cu ajutorul unor inele vopsite, iar sensul de trecere a gazului printr-o săgeată.

Culoarea cu care sînt marcate tuburile detectoare va fi diferită pentru fiecare substanță toxică în parte.

Se poate deci conchide că un detector eficace trebuie să îndeplinească următoarele condiții : specificitate, sensibilitate și precizie.

Specificitatea este conferită de alegerea reactivului care trebuie să fie specific numai substanței toxice respective. La trecerea altor substanțe toxice peste silicagelul impregnat, acesta nu trebuie să prezinte nici o modificare a culorii.

Sensibilitatea detectorului se realizează prin stabilirea unei corelații cît mai juste între diluția substanței reactive, granulația silicagelului, dimensiunile tubului și ceilalți factori care iau parte la elaborarea unui detector ; se poate spune că un detector este cu atît mai sensibil cu cît lungimea coloanei de silicagel intrată în reacție este mai mare, la diferențe mici de concentrații ale substanței toxice.

În acest caz, variind volumul de aer aspirat, pot fi realizate detectoare cu două sau mai multe scale de concentrație.

Precizia detectorului rezultă din respectarea primelor două condiții, a acurateței umplerii tubului și a constanței jenei tubului.

Aspirarea aerului prin tuburile de detecție se face cu ajutorul pompelor de detecție sau cu dispozitive la care volumul și viteza aerului

pot fi controlate şi reglate. Cele mai multe pompe de detecţie folosite în prezent au o capacitate de 50—100 ml. Pentru trecerea aerului prin tub se foloseşte, fie efectul de aspirare, fie efectul de refulare; există şi pompe cu dublu efect, care utilizează capacitatea totală de lucru în ambele sensuri.

Pentru verificarea capacităţii de lucru a pompelor de detecţie, în vederea eliminării erorilor care ar provoca o greşită interpretare a concentraţiilor, este folosit aparatul de măsurare a capacităţii de lucru a pompelor de detecţie la aspirare.

Un ajutor preţios în verificarea etanşeităţii conductelor, garniturilor etc., îl constituie tubul de fum şi cartuşul de fum, care conţin un suport inert şi acid sulfuric fumans. Dimensiunile tubului de fum sînt 130 mm lungime şi 6 mm diametru, iar ale cartuşului 210 mm lungime şi 18 mm diametru. Tuburile şi cartuşele de fum sînt folosite în cazul scăpărilor mai mari de gaze sau vapori care pot devia fumul liniştit produs de acestea la pomparea aerului prin ele.

Detecţia pe tuburi conţinînd un suport — silicagel — impregnat este recomandabilă, deoarece în afara faptului că se pot doza rapid noxele din atmosfera locurilor de muncă, ea mai poate fi folosită şi la stabilirea locului de unde această atmosferă este infectată prin neetanşeitatea aparaturii, conductelor, recipientelor etc. Prin simplitatea manipulării, prin interpretarea rapidă a rezultatelor şi prin faptul că nu este necesar un personal calificat, această metodă este de un real folos în acţiunea de prevenire a exploziilor, intoxicaţiilor grave şi accidentelor din industrie.

Detecţia substanţelor toxice a constituit şi constituie o preocupare continuă a Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al C.C.S. care, în colaborare cu ICECHIM şi Fabrica de Mase Plastice Bucureşti, a şi realizat în acest scop unele detectoare, printre care detectorul pentru benzen-benzină, pentru hidrogen arseniat şi hidrogen sulfurat; se fac cercetări în vederea elaborării detectoarelor pentru bioxid de carbon, anilină, nitroderivaţi, oxid de carbon, clor etc. Această problemă constituie în prezent o preocupare şi pentru Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, care a prevăzut, în baza unui ordin ministerial, realizarea de detectoare pentru unele substanţe toxice.

Inspectorilor tehnici pentru protecţia muncii din cadrul consiliilor sindicale regionale şi organelor de protecţia muncii, administrative şi sindicale, atît din ministere cît şi din întreprinderi, le revine sarcina importantă de a introduce şi răspîndi metodele de detecţie în locurile de muncă cu noxe periculoase.

Pe baza sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R., Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al C.C.S. continuă să studieze, în colaborare cu institutele Academiei, cu cele departamentale, precum şi cu întreprinderile, aceste tuburi detectoare, foarte necesare în acţiunea de prevenire a accidentelor.

CRONICĂ

AL V-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL DE BIOCHIMIE

La invitaţia Societăţii de Biochimie a U.R.S.S., cel de-al V-lea Congres al Uniunii Internaţionale de Biochimie se va desfăşura la Moscova, între 10 şi 16 august 1961.

În şedinţele plenare vor fi expuse dările de seamă: „Microstructura proteinelor în legătură cu funcţia lor biologică" — F. Şorm (R. S. Cehoslovacă) şi „Structura subcelulară şi funcţia enzimatică" — D. Green (S.U.A.), urmate de simposioane şi şedinţe pe secţiuni.

Temele prevăzute sînt atît de variate, încît în mod practic se vor putea include orice fel de lucrări cu conţinut biochimic. În special vor fi dezbătute următoarele teme:

1. Structura moleculară şi activitatea biochimică.
2. Biochimia funcţională a structurii celulare.
3. Serii de dezvoltare biochimică.
4. Mecanismul de acţiune şi inhibare specifică a enzimelor.
5. Mecanismul fotosintezei.
6. Bazele biochimice ale industriei alimentare.

În zilele congresului vor fi vizitate expoziţii de aparatură, de reactivi şi de literatură biochimică.

CONGRES DE CHIMIE ANALITICĂ

Organizat de Secţia de Chimie Analitică a Societăţii de Chimie Ungară, sub patronajul Academiei de Ştiinţe Ungare şi cu participare internaţională, acest congres va avea loc între 24 şi 29 aprilie 1961.

Comunicările ştiinţifice vor cuprinde toate domeniile analizei chimice.

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

Pentru obţinerea unor îngrăşăminte fosfatice şi a unor fosfaţi furajeri în condiţii cît mai economice — cu eliminarea consumului de acid sulfuric necesitat de superfosfaţi sau a celui de energie electrică întrebuinţat la obţinerea fosforului elementar — fabrica din Sumî, regiunea Harkov, a început încă din anul trecut experimentarea unui procedeu original de fabricaţie a termofosfaţilor. Procedeul a fost pus la punct de către Institutul de cercetări pentru îngrăşăminte şi fungicide. Noul tip de termofosfat obţinut are un conţinut de 36—38% P_2O_5 asimilabil şi sub 0,2% fluor, fiind deci utilizabil atît ca îngrăşămînt agricol, cît şi ca produs furajer. Noul procedeu constă în tratarea prealabilă a concentra-

tului de apatită cu abur supraîncălzit şi cu un adaos de 2—3% nisip, urmată de încălzirea masei la temperatură înaltă cu ajutorul gazelor naturale. Noul procedeu prezintă avantaje economice deosebite: obţinerea unui produs cu o concentraţie dublă în P_2O_5 faţă de superfosfat şi eliminarea consumului de acid sulfuric sau de energie electrică din procesul de fabricaţie.

★

Pentru reducerea pierderilor de manipulare şi de timp legate de prepararea unor amestecuri de îngrăşăminte la locul de utilizare, în cursul planului septenal vor fi construite mari fabrici de îngrăşăminte complexe conţinînd azot, fosfor şi potasiu şi unele din ele şi microelemente. În acest sens, la o fabrică de îngrăşăminte azotoase din Ucraina a şi intrat în producţie pe scară semiindustrială obţinerea unor tipuri de îngrăşăminte complexe prin tratarea apatitei sau fosforitei cu acid azotic, urmată de adăugarea de amoniac şi săruri de potasiu în masa de reacţie. Îngrăşămintele complexe astfel obţinute conţin pînă la 16% P_2O_5, între 13 şi 16% azot şi între 10 şi 20% K_2O.

★

În Uniunea Sovietică, utilizarea gazelor naturale se extinde într-un ritm nemaiîntîlnit. Aproximativ la fiecare a cincea zi un nou oraş este conectat la conductele magistrale de gaze. Pînă la sfîrşitul anului 1960, numărul oraşelor alimentate cu gaze a ajuns la 220, faţă de aproximativ 80, cîte erau cu patru ani în urmă. Extracţia de gaze naturale— care pînă la sfîrşitul septenalului va creşte de şase ori, atingînd 150 miliarde m^3 — va ajunge în următorii şapte ani la un volum de 270—320 miliarde m^3, ceea ce echivalează din punct de vedere termic cu aproximativ o treime din actuala producţie mondială de ţiţei.

Paralel cu chimizarea, gazele naturale sînt utilizate drept combustibil în centralele termoelectrice, la fabricile de ciment, la furnale, la cuptoarele Martin şi în multe alte sectoare industriale.

În U.R.S.S. se construiesc cele mai lungi conducte din lume pentru transportul gazelor naturale. Printre acestea se numără conducta dublă de la Guzli — Asia Centrală — pînă la Sverdlovsk — Ural — care are o lungime de peste 2000 km. Pentru a face faţă variaţiei consumului în funcţie de anotimp, tehnicienii sovietici au amenajat imense rezervoare subterane. Un asemenea rezervor a fost construit anul trecut în apropierea oraşului Kuibîşev, folosindu-se un zăcămînt de gaze exploatat în care, în cursul lunilor de vară, au fost depozitate peste 10 milioane m^3 gaze naturale care urmează să fie valorificate în cursul iernii. În cursul planului septenal se prevede amenajarea unor asemenea rezervoare în apropierea celor mai mari centre de consum şi în special în apropierea Moscovei, Kievului şi Leningradului. Aceste rezervoare vor permite folosirea completă a capacităţii de transport a conductelor în timpul verii, acoperind, pe de altă parte, creşterile de consum din timpul iernii.

★

Datorită rezultatelor obţinute prin folosirea giberelinei în creşterea plantelor şi a fructelor, la Kurgan a fost construită o fabrică care va produce, începînd din acest an, cîte 20 kg giberelină anual. Trebuie menţionat faptul că prin folosirea giberelinei, tutunul a atins 6 m înălţime, recolta de ceai a crescut de 70 ori iar cea de struguri s-a dublat.

★

Producţia de vitamine va creşte în Uniunea Sovietică, în cursul septenalului, de peste 7 ori. În vederea realizării acestui spor de producţie, la Bolokovo a fost construit un combinat modern care va produce anual mii de tone de vitamină A, C, B_1 şi B_2. În anul 1962 va fi pusă în funcţiune uzina de la Belgorod, care va produce de asemenea mari cantităţi de vitamine. Odată cu creşterea producţiei, utilizarea vitaminelor se va extinde atît în alimentaţia umană — prin vitaminizarea alimentelor — cît şi în creşterea animalelor — prin adăugarea la furaje.

★

În primul semestru al anului 1960 producţia utilajelor chimice din U.R.S.S. a crescut faţă de aceeaşi perioadă a anului 1959 cu 54%. În ceea ce priveşte producţia, creşterile cele mai mari s-au înregistrat în industria maselor plastice. Astfel, în perioada menţionată, producţia de polietilenă a crescut cu 66%, producţia de aminoplaste a sporit cu 56%, iar cea de polistiren cu 23%. În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte minerale, aceasta a crescut de la 6 300 000 t în primul semestru al anului 1959 la 6 800 000 t în primul semestru al anului 1960. Producţia de acid sulfuric a crescut de la 2 500 000 t la 2 700 000 t, iar cea de fibre chimice de la 88 100 t la 99 600 t în aceeaşi perioadă.

★

În U.R.S.S. a fost pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea continuă a anilinei prin reducerea nitrobenzenului în fază de vapori cu hidrogen în prezenţă de catalizator. Procesul tehnologic, în întregime automatizat, asigură din punct de vedere al tehnicii securităţii condiţii optime de lucru pentru muncitori.

★

La institutul de microbiologie al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. a fost elaborat cu ajutorul unor bacterii termofile un nou procedeu de preparare a superbiolazei — un preparat amilolitic folosit în industria textilă.

★

Prin construirea şi punerea în funcţiune a două uzine noi, producţia de vinol va atinge în următorii doi ani 50 000 t/an.

ŞTIRI DIN R. P. UNGARĂ

Industria de biosinteză, producătoare de băuturi alcoolice, de antibiotice şi de vitamine şi-a găsit un nou domeniu de aplicaţie în extracţia ţiţeiului. Pornind de la faptul cunoscut că o serie de microorganisme pot fermenta melasa cu degajări masive de bioxid de carbon, în zăcămintele petrolifere a căror presiune a început să scadă au fost injectate bacterii şi melasă pentru hrana acestora. Gazele rezultate prin fermentaţie au creat presiuni în zăcămintele respective care au dus la unele puţuri la o creştere a producţiei cu 5%.

★

Uzina de utilaje chimice emailate „Lampart" a vîndut Indiei licenţa de fabricaţie a utilajelor emailate. Pe baza acestei licenţe se construieşte în India o uzină care va intra în producţie în anul 1963. Pentru specializarea cadrelor de tehnicieni necesare acestei uzine, un grup de ingineri indieni va studia în R. P. Ungară procesul de fabricaţie a utilajelor emailate.

★

Producţia de alumină a R. P Ungare a crescut de 9 ori în comparaţie cu perioada dinaintea celui de-al II-lea război mondial, atingînd în prezent peste 200 000 t/an. Circa jumătate din această producţie este transformată în aluminiu, realizîndu-se o produc-

ție de 45 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de peste 4 ori față de anul 1938. Paralel cu creșterea producției, a crescut an de an numărul de sortimente de articole din aluminiu, acest metal fiind folosit acum în R. P. Ungară în scopuri variate. Fabricarea aliajului Nautal, rezistent la acțiunea corosivă a apei de mare, a deschis noi perspective de utilizare a aluminiului în construcțiile navale. În anii ce urmează, pentru a face față cerințelor în continuă creștere ale industriei, agriculturii și construcțiilor, va intra în funcțiune o nouă uzină pentru prelucrarea aluminiului la Szekesfehervar, care va dispune de o capacitate de producție de 8 000 t/an.

ȘTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

Institutul de cercetări științifice pentru rășini și lacuri sintetice din Pardubice a sintetizat un nou material izolant termic și fonic denumit mofoter. Acest material are o porozitate de 95%, umiditate 4% și 1%, o rășină sintetică ; este folosit ca izolant termic atît pentru conductele de abur și solă cît și în construcții. Un strat izolator de 5 cm grosime de mofoter echivalează din punct de vedere fonic și termic cu un zid de cărămidă de 85 cm grosime.

★

În laboratoarele Academiei de Științe Slovace a fost construit un aparat pentru măsurarea elasticității maselor plastice și a metalelor care a fost denumit microcomparator de lungime. Microcomparatorul măsoară cu o precizie de doi microni.

★

În R. S. Cehoslovacă a fost realizată recent o sticlă fără silicați, pe bază de sulf, seleniu, arsen și taliu. Această sticlă se înmoaie la temperatura de 125°C.

ȘTIRI DIN R. D. VIETNAM

La Viet-Toi, la aproximativ 100 km nord-vest de Hanoi, a fost construită o nouă uzină chimică și o centrală electrică. În acest an vor fi construite, în cadrul aceluiași combinat, o fabrică de insecticide și o fabrică de plăci prefabricate din beton armat.

ȘTIRI DIN R. P. CHINEZĂ

Pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice necesare agriculturii, în R. P. Chineză se află în curs de construcție 140 întreprinderi mijlocii și mici. La una din aceste întreprinderi, uzina de îngrășăminte din Guanciju, a fost construită o secție de îngrășăminte fosfatice cu o capacitate anuală de 50 000 t precum și o secție de mare capacitate pentru sinteza amoniacului. O altă uzină de îngrășăminte, construită în aceeași regiune și pusă recent în funcțiune, este uzina de pe insula Hainau.

DOCUMENTARE

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

FABRICI DE ACID SULFURIC CU REACTOARE DE FIER

În numeroase fabrici de acid sulfuric se aplică actualmente procedeul Kaşkarov.

Conform acestui procedeu, drept materie primă poate servi un gaz sulfuros rezultat din prăjirea piritei, din arderea sulfului, din procesele metalurgice ale cuprului sau zincului sau din arderea ipsosului. Bioxidul de sulf se oxidează cu aer la SO_3, prin intermediul oxizilor de azot. Acest procedeu diferă de procedeul camerelor de plumb prin aceea că se lucrează cu nitroză concentrată, într-un mediu puternic acid. Se întrebuințează ca mediu de reacție un acid sulfuric de 63—64° Be cu conținut de 7—9% N_2O_3. Reacția chimică brută este următoarea :

$$SO_2 + N_2O_3 \rightarrow SO_3 + 2\ NO$$

Monooxidul de azot se reoxidează parțial la NO_2, care formează cu restul de NO din nou N_2O_3. Deoarece amestecul sulfonitros concentrat pasivează fierul, atacînd totodată energic plumbul, reactoarele sînt confecționate din oțel obișnuit. În consecință, camerele de plumb de dimensiuni mari sînt înlocuite cu reactoare mici de fier, ceea ce determină reducerea prețului de cost al construcției și a cheltuielilor pentru întrebuințarea instalației. Primele fabrici construite după procedeul lui Kaşkarov au folosit ca reactoare turnuri din cărămizi refractare ; recent, s-a trecut pe baza experienței cîștigate la folosirea reactoarelor din oțel. Inițial, turnurile au fost umplute cu inele Raschig, în vederea măririi suprafeței de contact între gaz și lichid. Ulterior, s-a renunțat parțial la această metodă, întrebuințîndu-se la dispersarea soluției pulverizatoare centrifugale. Experiența a arătat că este util ca primul și ultimul turn să fie umplute cu inele, turnurile intermediare rămînînd libere.

Viteza de oxidare a bioxidului de sulf depinde mai ales de concentrația acidului sulfuric în nitroză, concentrația indicată anterior fiind cea mai favorabilă. La această concentrație coroziunea este inexistentă și pereții reactoarelor sînt acoperiți de o peliculă aderentă și albă de sulfat de fier bazic. Este important ca amestecul sulfonitros să nu conțină mai mult de 15% apă ; în cazul depășirii acestei limite, coroziunea apare imediat.

De asemenea, trebuie observat ca pelicula de protecţie de sulfat de fier bazic să nu fie distrusă mecanic din cauza unui curent de lichid prea violent sau printr-o pulverizare prea energică a lichidului. În unele locuri, unde acidul conţine mai puţină nitroză şi în consecinţă nu pasivează fierul într-o măsură suficientă, se întrebuinţează oţelul anticorosiv Inox 18—8, cu un conţinut în molibden.

Economiile cele mai importante, care pot fi obţinute prin aplicarea procedeului Kaşkarov, sînt următoarele:

— eliminarea, în cea mai mare parte, a inelelor raschig din turnurile Glover, din reactoare şi din coloanele Gay-Lussac;

— reducerea la o pătrime a numărului pulverizatoarelor şi, concomitent cu aceasta, a forţei motrice;

— reducerea la minimum a controlului de fabricaţie, din cauza stabilităţii compoziţiei amestecurilor de reacţie;

— reducerea sensibilă a cheltuielilor de menţinere a instalaţiei, din cauza eliminării complete a coroziunii.

Datele referitoare la consumurile specifice şi de utilitate sînt: se consumă în medie 10 kg acid azotic/t acid sulfuric (în anumite uzine numai 7 kg/t), 30 m^3 apă de 20°C şi 20—25 kWh energie electrică.

01—1—001

OBŢINEREA ACIDULUI AZOTIC CONCENTRAT CU AJUTORUL AZOTATULUI DE MAGNEZIU

Acidul azotic care rezultă din oxidarea amoniacului conţine 50—60% HNO_3. Acidul azotic formează cu apa un amestec azeotrop avînd 66% HNO_3.

Pentru obţinerea unui acid azotic concentrat de 95—97% este necesar un agent de deshidratare, de obicei acidul sulfuric. Aparatura pentru concentrarea acidului azotic cu ajutorul acidului sulfuric este simplă; cheltuielile de întreţinere şi de funcţionare sînt relativ mari, iar randamentul termic este destul de scăzut.

Ca agenţi de deshidratare au fost folosite soluţii concentrate de azotaţi, printre care şi azotatul de magneziu. S-a constatat că sistemul ternar, compus din azotat de magneziu, acid azotic şi apă, dă un amestec azeotrop cu un conţinut de peste 90% HNO_3, dacă se întrebuinţează acid azotic de 50—60% şi o soluţie de Mg $(NO_3)_2$ de 60—70%.

Recent a intrat în funcţiune o fabrică de acid azotic concentrat cu o capacitate anuală de 16 000 t acid azotic de 99,5%, care lucrează după această metodă. Întreaga instalaţie este în aer liber şi este acţionată telecomandat, dintr-o încăpere centrală de control.

Acidul azotic de 50—60%, rezultat din oxidarea catalitică a amoniacului, este introdus în partea superioară a unei coloane de distilare, împreună cu o soluţie de azotat de magneziu şi de acid azotic de 80—90%, care se obţine la baza coloanei de rectificare. Vaporii rezultaţi la partea superioară a coloanei de distilare sînt introduşi în coloana de rectificare; vaporii din partea superioară a coloanei de rectificare sînt, pe de o parte scoşi din circuit ca produs finit, pe de altă parte folosiţi pentru refluxare. Lichidul din partea inferioară a coloanei de distilare este denitrat pînă la un conţinut de 0,1% HNO_3 şi conţine circa 60% azotat de magneziu. Această soluţie este concentrată iniţial la presiune atmosferică pînă la un conţinut de 67% şi apoi sub vid pînă la 72% $Mg(NO_3)_2$. Din vaporii rezultaţi la evaporare în vid se recuperează acidul azotic.

Coloana de distilare este umplută cu inele de fontă silicioasă şi este împărţită în trei compartimente în vederea unei mai bune repartizări a lichidului. Compartimentele, construite din oţel anticorosiv, sînt căptuşite cu cărămizi antiacide. Coloana de distilare este construită din fontă silicioasă; ea are formă de turn, avînd în interior talere cu clopot. Condensatoarele de acid azotic constau din tuburi de aluminiu în formă de U, învelite în fontă silicioasă. Pierderile de azotat de magneziu sînt compensate prin obţinerea acestuia din carbonat de magneziu solid şi acid azotic diluat.

O dificultate a procedeului constă în faptul că soluţia concentrată de $Mg(NO_3)_2$ cristalizează sub 100°C, din care cauză vasele, pompele, conductele şi ventilele vor fi prevăzute cu încălzire. Raportul între acidul azotic diluat şi soluţia de azotat de magneziu care intră în coloana de distilare este de 1 : 5.

Se pare că procedeul descris este mai avantajos decît vechea metodă de concentrare a acidului azotic cu ajutorul acidului sulfuric.

01—1—002

OBŢINEREA APEI POTABILE DIN APĂ SĂRATĂ

După un nou procedeu, apa potabilă poate fi obţinută din apa de mare sau din apă sărată. Apa se tratează cu o pastă de sulfat de argint care precipită clorurile. Cu ajutorul trioxidului de sulf gazos clorura de argint rezultată se transformă din nou în sulfat. Filtratul de AgCl este tratat cu var, rezultînd un precipitat de hidroxid de magneziu, care este filtrat şi apoi prăjit într-un cuptor. O nouă cantitate de var şi bioxid de carbon este adăugată sub presiune filtratului. Sulfatul de calciu precipită, iar soluţia conţine bicarbonat de sodiu. Prin încălzirea sulfatului de calciu la 1200—1400°C, oxidul de calciu este regenerat şi se obţine trioxidul de sulf, care se utilizează din nou în prima fază la regenerarea sulfatului de argint. Oxidul de magneziu (obţinut prin prăjirea hidroxidului de magneziu) este adăugat soluţiei de bicarbonat de sodiu; sub o presiune de 10—12 at se introduce CO_2, precipitîndu-se bicarbonat de sodiu. Filtratul, care conţine bicarbonat de magneziu, este tratat cu o cantitate nouă de magneziu, care precipită din soluţia caldă. Carbonatul de magneziu este descompus în oxid de magneziu şi bioxid de carbon, care sînt recirculate la 800—1100°C.

Datorită circuitului complet al produselor chimice întrebuinţate, procedeul descris este economic.

01—1—003

GRAFIT ANIZOTROP

A fost obţinut un grafit anizotrop care are conductibilitatea termică şi electrică de 1 000 ori mai mare într-o direcţie decît în planul perpendicular pe această direcţie. Acest grafit este pus în circulaţie sub denumirea de pyrografit. Conductibilitatea termică a acestui produs este superioară cuprului, în direcţia axei orizontale, şi mai mică decît cea a grafitului obişnuit, în direcţia axei verticale. Conductibilitatea termică descreşte paralel cu ridicarea temperaturii. Densitatea pyrografitului este mai ridicată decît cea a grafitului. Pyrografitul este impermeabil pentru heliu şi are o temperatură de sublimare de circa 3650°C.

Pentru grafitul anizotrop se pot prevedea diferite utilizări în industria reactoarelor nucleare, în electrotehnică, la aparate termoelectrice etc.

01—1—004

UN NOU COMBUSTIBIL NUCLEAR

Carbura de uraniu a fost studiată în vederea folosirii drept combustibil nuclear. La temperatura ambiantă ea are o conductibilitate termică similară uraniului metalic iar la 700°C circa 2/3 din aceasta; punctul de topire este la 2315°C.

În comparaţie cu bioxidul de uraniu, carbura de uraniu conţine mai mult uraniu în aceeaşi unitate de greutate, ceea ce determină obţinerea unor reactoare mult mai eficace. Carbura de uraniu are avantajul de a putea fi prelucrată în elemente de combustibil prin simplă turnare.

Dezavantajul constă în faptul că apa atacă carbura de uraniu, astfel încît aceasta nu este adecvată pentru reactoarele care au un sistem de răcire cu apă

caldă. Praful de carbură de uraniu este foarte inflamabil şi trebuie manipulat într-o atmosferă inertă.

01—1—005

APLICAREA UNEI PELICULE DE PROTECŢIE DIN WOLFRAM PE PRAF DE BIOXID DE URANIU

Folosirea combustibililor nucleari la temperaturi ridicate ridică o serie de probleme dificile: coroziunea excesivă, pierderea produselor de fisionare, volatilizarea combustibilului etc. În vederea înlăturării acestor neajunsuri, a fost încercată acoperirea particulelor fine de bioxid de uraniu folosite drept combustibil nuclear cu o peliculă fină de wolfram metalic; acesta a fost ales ca fiind metalul cel mai refractar.

Aplicarea peliculei de wolfram a fost efectuată în pat fluidizat cu ajutorul hexaclorurii de wolfram care a fost redusă cu hidrogen la 400°C. Prin folosirea unui mare exces de hidrogen a fost realizat un grad mare de conversie a hexaclorurii în wolfram metalic. Acoperirea uniformă a prafului de bioxid de uraniu a fost posibilă prin vibrarea mecanică a camerei de reacţie. Pentru acoperirea uniformă şi completă a prafului fin divizat de UO_2 este necesar circa 20% wolfram. Pelicula de wolfram a fost perfect aderentă. Sînt în curs încercări cu alte metale.

Prin folosirea combustibilului acoperit cu metale vor putea fi elaborate metode de obţinere a unor combustibili multifazici, necesari reactoarelor nucleare de tip nou.

01—1—006

FOLOSIREA SULFULUI TOPIT CA AGENT DE RĂCIRE LA REACTOARE NUCLEARE

Folosirea sulfului topit ca agent de răcire la o temperatură de circa 650°C şi ca agent de transmisie a căldurii este preconizată pentru reactoare nucleare care lucrează cu grafit ca moderator al neutronilor. Se crede că eficacitatea termică a reactoarelor va creşte cu aproximativ 50%.

01—1—007

Macromolecule

INTERPRETAREA PUNCTELOR DE TRANZIŢIE LA POLIMETILENTEREFTALAŢI

O serie de polimetilentereftalaţi au fost studiaţi prin determinarea proprietăţilor lor mecanice şi dinamice şi prin metodele de spectre de rezonanţă magnetice nucleare, spectre în infra-roşu şi diagrame de difracţie cu raze X. Polimerii prezintă trei puncte de tranziţie α, β şi γ. Pentru politereftalatul de etilenglicol punctul α corespunde temperaturii de 265°C, punctul β temperaturii de 165°C şi punctul γ temperaturii de —30°C. Punctul α corespunde temperaturii de topire, iar puntul β este punctul de tranziţie a fazei vitroase. Consideraţii bazate pe pierderi dinamice atribuie existenţa punctului γ mişcărilor porţiunilor alifatice ale lanţurilor, iar punctul de tranziţie β legăturilor fenilen-carbonil. Determinările de rezonanţă magnetică nucleară arată că punctul de tranziţie γ este limitat la mişcări intramoleculare mici, în timp ce punctul β este legat de mişcări mult mai ample ale moleculelor în porţiunile amorfe. Rezultatele în infraroşu atribuie diferenţele de spectre în porţiunile amorfe şi cristaline faptului că în cele amorfe grupele —O—CH_2—CH_2—O— pot avea două configuraţii, pe cînd în domeniile cristaline numai configuraţia trans. Explicaţia satisfăcătoare a acestor fenomene arată că punctul de tranziţie γ se datorează unei rotaţii foarte limitate a resturilor glicolice, pe cînd punctul de tranziţie β se datorează unei rotaţii mult mai ample, care în domeniile amorfe include şi legăturile parafenilenice.

01—4—001

NOI REALIZĂRI ÎN DOMENIUL POLIMERIZĂRII RADIOCHIMICE

Randamentele polimerizărilor radiochimice sînt net diferenţiate, în funcţie de aplicarea radiaţilor în mod continuu sau în fluxuri succesive. Numeroşi monomeri au fost astfel polimerizaţi sub influenţa electronilor de mare viteză (3 MeV), acţionînd timp de o microsecundă la fiecare 5 s. După 12 descărcări se realizează o conversie de 0,85% (după 1 min), în timp ce, în cazul unui flux continuu, după patru ore procentul de conversie este numai de 0,98%. Se presupune că radicalii liberi, formaţi din primii electroni, sînt distruşi de următorii.

O aplicaţie foarte interesantă a polimerizării prin efectul radiaţiilor este polimerizarea substanţelor solide sub formă cristalină. Pînă în prezent nu existau promotori care să poată activa în interiorul cristalelor. Sub influenţa radiaţiilor se pot polimeriza următorii monomeri sub formă de cristale: acrilamida, acidul acrilic şi metacrilic, acrilatul de calciu, potasiu şi bariu, stearatul de vinil, anhidrida maleica etc.

Polimerizarea radiochimică se poate aplica nu numai produşilor nesaturaţi, ci şi produşilor ciclici de tipul hexametilenciclotrixilosanului.

01—4—002

OLIGOMERII NITRILULUI ACRILIC

Posibilitatea de a obţine oligomeri prin polimerizarea nitrilului acrilic sau prin depolimerizarea polinitrilului acrilic dovedeşte că nitrilul acrilic se comportă din acest punct de vedere la fel cu etilena sau cu esterii acrilici. In timp ce combinaţiile polivinilice — de exemplu metacrilaţii, care posedă în poziţia α un atom de carbon cuaternar — au o căldură de polimerizare de numai $\sim$ 10 kcal/mol, prin depolimerizare rezultînd monomerul iniţial în proporţie de 100%, combinaţiile de atomi de carbon secundari sau terţiari — printre care se numără şi nitrilul acrilic — au o căldură de polimerizare de 20 kcal/mol şi, prin depolimerizare, conduc la formarea de oligomeri.

Toţi oligomerii sintetizaţi sînt lichizi la temperatura normală. Spre deosebire de oligomerii poliamidelor şi poliesterilor, care chiar pentru un grad de polimerizare foarte redus prezintă proprietăţi fizice similare cu ale polimerului, oligomerii nitrilului acrilic au o comportare diferită. Astfel, în timp ce pentru poliamidele 66 trimerul are punctul de topire al polimerului, la poliamidele 6 şi la poliesteri hexamerul, respectiv tetramerul, au puncte de topire similare cu ale polimerului; în cazul nitrilului acrilic, numai produşii cu grad de polimerizare 10—12 prezintă caracteristicile fizice ale polimerului. Aceasta dovedeşte că valenţele secundare generate de către forţele de dipol ale grupelor nitrilice sînt mai slabe decît legăturile de hidrogen create de grupele amidice.

01—4—003

DETERMINAREA EVOLUŢIEI STRUCTURII POLIMERILOR NITRILULUI ACRILIC ÎN SOLUŢIE

La filarea fibrelor polinitrilacrilice se întîmplă uneori dificultăţi datorită filabilităţii defectuoase a soluţiilor de polimer. Cauzele care conduc la acest fenomen sînt complexe şi greu de stabilit, aşa cum este cazul şi pentru fibrele de celuloză regenerată. Dificultăţile de filabilitate sînt de altfel specifice procedeului de formare a fibrelor din soluţie. Un rol important îl joacă, în mecanismul de formare a fibrelor, atît structură iniţială a polimerului, cît şi evoluţia sa în soluţie. Această evoluţie este influenţată de acţiuni termice, chimice

(influența exigenului) și radiochimice. Pentru punerea în evidență a evoluției structurii polimerului a fost aleasă metoda fracționării prin precipitare fracționată, care se realizează prin adaosuri progresive de alcool laurilic în soluția polimerului în dimetilformamidă. Evoluția curbelor diferențiale de distribuire a greutăților moleculare scoate în evidență transformările pe care le suferă sistemul.

01—4—004

METODA DE INSOLUBILIZARE A FIBRELOR DE ALCOOL POLIVINILIC FĂRĂ TRATAMENTE CHIMICE ULTERIOARE Una din operațiile cele mai grele și mai costisitoare la fabricarea fibrelor de alcool polivinilic constă în tratarea fibrelor de alcool polivinilic proaspăt filate cu diferite aldehide. O nouă metodă rezolvă problema insolubilizării într-un mod economic și simplu. În loc de polimerul obișnuit se filează un copolimer de alcool polivinilic, care conține 1—3% moli derivați ai acidului crotonic (crotonamida, metilencrotonamida și amestecurile lor). Simultan cu procesul de uscare a fibrelor se produce reticularea macromoleculelor, datorită prezenței grupelor reactive; fără alt tratament suplimentar se realizează operația de insolubilizare a fibrelor.

01—4—005

OBȚINEREA FIBRELOR POLINITRILACRILICE CU SECȚIUNE DANTELATĂ Prin metoda de filare uscată au fost obținute fibre polinitrilacrilice cu secțiune dantelată (deci cu proprietăți mai bune de aderență și capacitate de vopsire mărită) și numeroase cavități. Polimerul a fost dizolvat în dimetilformamidă în următoarele condiții :

Conținut de polimer al soluției 34,5 p
Viscozitatea specifică a polimerului 0,29 cP
Temperatura soluției 128°C
Temperatura aerului în camera de evaporare 75°C.

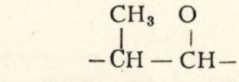
01—4—006

POLIMERI DI-IZOACTIVI A fost obținută o nouă clasă de polimeri izotactici pornind de la monomeri cu legătură etilenică și la care minimum un substituient al unuia dintre atomii de carbon ai legăturii etilenice să fie diferit de ceilalți doi substituienți ai celuilalt atom de carbon ai dublei legături, adică monomeri de forma :

$$CHA = CHB$$

Monomeri de forma $CAB = CDE$ conduc la polimeri poli-izotactici.

Un exemplu de polimer di-izotactic este poli-cis sau trans-1-deutero-2-metiletilena :



Pentru polimerii la care substituienții *A* și *B* sînt de aceiași parte a catenei a fost ales prefixul threo iar pentru substituienții care sînt alternativ de o parte și cealaltă a catenei prefixul erythro. Avem deci polimeri threo- și erythro-di-izotactici.

În general polimerii di-izotactici au structură cristalină și puncte de topire ridicate.

01—4—007

BREVETE

Brevet U.R.S.S. nr. 125.802/1960, clasa 12 *q*, 16 :

PROCEDEU DE OBȚINERE A ALCHILFENOLILOR

Obținerea alchilfenolilor — produși intermediari în producția diverselor substanțe tensioactive — prin alchilarea fenolului cu olefine, în prezență de catalizatori lichizi sau solizi, este o metodă cunoscută. În scopul intensificării procesului de alchilare se propune ca acesta să fie efectuat într-un strat în fierbere, în prezența unui cationit, de exemplu de tip KU-2.

Procedeul permite obținerea alchilfenolilor în proces continuu, mărindu-se productivitatea instalației și randamentul în produs finit. Comparativ cu reacțiile efectuate în prezență de acid sulfuric sau benzen sulfonic, procedeul permite lichidarea problemei apelor reziduale rezultate din spălarea catalizatorului.

Randamentul procedeului este 80—81% alchilfenol uscat, față de masa de reacție obținută. Cationitul se regenerează prin spălări cu olefine, acid sulfuric sau acid clorhidric diluat și apoi cu apă. El se usucă prin spălare cu olefine la cald, cînd apa se elimină sub formă de azeotrop.

Brevet U.R.S.S. nr. 126.488/1960, clasa 12 *o*, 10 :

PROCEDEU DE OBȚINERE A BIS (β-DICETONELOR)

În ultimul timp apare tot mai imperioasă necesitatea de materiale noi termostabile ca : uleiuri, cauciucuri, mase plastice. Din acest punct de vedere, o atenție deosebită o prezintă polimerii, care conțin în lanțul principal atomi de metale legați coordinativ, știut fiind că mulți polimeri de acest fel sînt foarte stabili la încălzire.

Astfel de materii prime necesare obținerii acestor polimeri pot fi bis (β-dicetonele), care se obțin în prezent cu randamente mici, prin metode dificile, comportînd multe faze de lucru.

Procedeul propus comportă o singură fază și constă în tratarea cu un exces de anhidridă acetică în prezența fluorurei de bor a compușilor aromatici conținînd două nuclee benzenice, legate direct sau printr-un biradical.

Acest procedeu permite obținerea cu randament bun a bis (β-dicetonelor) în stare pură și nu necesită folosirea solvenților și a sodiului metalic, caracterizîndu-se prin simplitatea aplicării.

Brevet U.R.S.S. nr. 127.254/1960, clasa 12 *o*, 23_{01} :

METODĂ DE BROMURARE A INDICATORILOR DIN SERIA SULFOFTALEINEI

Metoda de sinteză a unor indicatori din seria sulfoftaleinei prin condensarea fenolilor respectivi bromurați cu acid-*o*-sulfobenzoic sau cu anhidrida respectivă dă un randament slab.

O altă metodă, care constă în bromurarea cu bronz în acid acetic sau alcool a sulfoftaleinei corespunzătoare, are dezavantajul manipulării bromului și prezintă pericol de aprindere.

Metoda descrisă este mult mai simplă, înlătură pericolul de aprindere și de intoxicare sau arsurile cu brom și asigură un randament mărit. Particularitatea metodei constă în aceea că bromurarea se efectuează în mediu apos, cu hipobromit de sodiu, obținîndu-se produsul finit cu un randament de de 81—87%.

Brevet R.D.G. nr. 18.098/1960 clasa 30 *h*, 6 :

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA SULFATULUI DE STREPTOMICINĂ CU AJUTORUL RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI

Streptomicina poate fi izolată din mediile de cultură, după eliminarea substanțelor albuminoide, prin absorbție pe rășini schimbătoare de ioni, urmată de eluție cu acid sulfuric. Sulfatul de streptomicină astfel obținut mai conține o serie de impurități provenite din mediile de cultură, care s-au eluat odată cu streptomicina. Pentru îndepărtarea acestor impurități se întrebuințează diferite metode, ca : absorbția repetată pe schimbători de ioni, precipitarea sub formă de săruri (acizi grași, acid Reinecke etc.), precipitarea impurităților cu tetrafosfat de sodiu, decolorarea cu oxidanți etc.

Procedeul brevetat indică purificarea sulfatului de streptomicină prin trecerea acestuia printr-un amestec de cationiți (rășini polistirolsulfonice) și anioniți (baze cuaternare de amoniu). Impuritățile se absorb pe acest amestec, obținîndu-se o soluție de sulfat de streptomicină, care se decolorează cu clor, se aduce la *p*H 6,0—6,5 și se precipită cu metanol. Se obține sulfat de streptomicină cu un randament de 68%.

NOTE TEHNICE

A. M. Giustling, A. A. Baram

Ultrasunetul în procesele de tehnologie chimică

În tehnologia chimică modernă ultrasunetele sînt utilizate în domenii foarte variate. Stadiul actual și perspectivele folosirii ultrasunetelor în procesele hidrodinamice, de difuzie, mecanice și de separare a particulelor lichide și solide dispersate în gaze prezintă un interes deosebit. Este cunoscut că industria pierde anual mii de tone de materiale prețioase datorită dificultății separării aerosolilor. Coagularea aerosolilor cu ajutorul ultrasunetelor permite purificarea gazelor de particulele străine în proporție de 99—99,5%, procentaj greu de atins prin alte metode. După coagularea aerosolilor în cîmpul acustic al undelor staționare. particulele aglomerate pot fi ușor separate de gaze, cu ajutorul unui ciclon obișnuit. Schema de principiu a unei astfel de instalații poate fi reprezentată conform fig. 1.

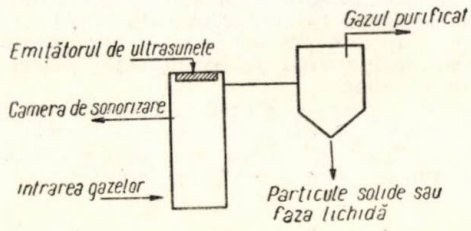


Fig. 1

Eficacitatea coagulării acustice a particulelor de diametre diferite depinde de frecvența vibrațiilor. Metoda acustică poate fi folosită cu succes pe scară industrială pentru purificarea gazelor de funingine, acid sulfuric, sodă calcinată, ciment, oxid de zinc etc. Prin aplicarea acestei metode se pot separa particule pînă la 0,01 μ la temperaturi mergînd pînă la 800°C.

Himiceskaia promîșlennosti, 1960, 1, 9.

Aparat pentru luare continuă de probe de gaze

Aparatul este conceput pentru a lua, cu viteză constantă și într-un timp dat, probe de gaze dintr-un anumit mediu. Proba luată reprezintă o medie statistică a întregului. Aparatul constă dintr-un aspirator *A*, umplut cu apă, care are la partea superioară un tub pentru intrarea

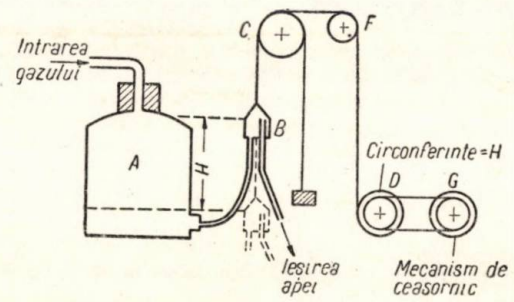


Fig. 1.

probelor de gaze. Aspiratorul este legat, cu ajutorul unui tub de cauciuc, cu un prea-plin *B*. Prin coborîrea prea-plinului, nivelul de apă în vasul *A* scade și gazul este aspirat. Prea-plinul este suspendat cu ajutorul unui cablu, care trece pe niște roți, ajungînd la un tambur *D*. Circumferința tamburului corespunde cu înălțimea *H*. Un mecanism de ceasornic *G* pune în mișcare tamburul, care la rîndul său coboară prea-plinul ; acesta parcurge distanța egală cu înălțimea *H* în 24 ore. Viteza luării probelor poate varia prin folosirea unor roți de diametre diferite. În cazul cînd proba de gaz este hidrosolubilă, în vasul *A* se introduce un strat de ulei de parafină pe suprafața apei.

Chemische Technik 1960, 12, 8, 497.

N. V. Potbornov, P. A. Andriana

Utilizarea releului de deplasare fără contact pentru reglarea nivelului de lichid în rezervoare

Necesitatea reglării automate a nivelului de lichid în rezervoare a apărut la automatizarea unor procese în diversele ramuri industriale. Se arată posibilitatea aplicării releului de deplasare fără contact cu generator electronic, folosit pentru reglajul temperaturii milivolt-

metrului, la reglarea nivelului apei într-un colector de abur al unui gazogen. Schema de principiu este prezentată în figura 1.

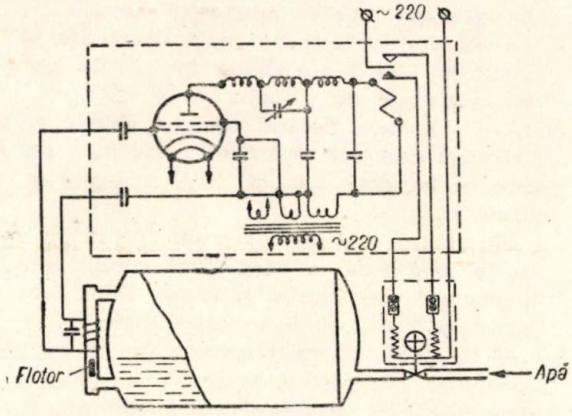


Fig. 1.

În tubul de nivel se pune un flotor de alamă, care pentru lichidele corosive poate fi închis într-o fiolă de sticlă. Pe tubul de nivel se face o înfăşurare de spire. La capetele lor se conectează un condensator. Circuitul obţinut se conexează în locul circuitului de comandă al dispozitivului de reglaj al milivoltmetrului. Principiul de funcţionare a regulatorului de nivel constă în următoarele : la atingerea nivelului dorit, flotorul intră în bobină, generatorul se autoexcită şi se formează oscilaţii de curent de înaltă frecvenţă. Curentul anodic scade şi releul electromagnetic închide contactul normal închis, conectînd mecanismul executiv în direcţia închiderii robinetului de reglare. La scăderea nivelului apei, flotorul iese din bobină, ceea ce determină întreruperea oscilaţiilor de curent de înaltă frecvenţă.

Curentul anodic se măreşte pînă la curentul de lucru al releului, contactul normal deschis se închide, conectînd mecanismul executiv în direcţia deschiderii robinetului de reglare. Oprirea mecanismului executiv în poziţiile limită se efectuează cu ajutorul întrerupătorilor de capăt.

Himiceskaia promişlennosti, 1960, 3, 258.

Un nou aparat de extracţie pentru instalaţii pilot

Aparatul este aplicabil în special pentru extracţia substanţelor solide cu greutate specifică mai mică, cu o formă a particulelor definită, sau pentru un material fibros.

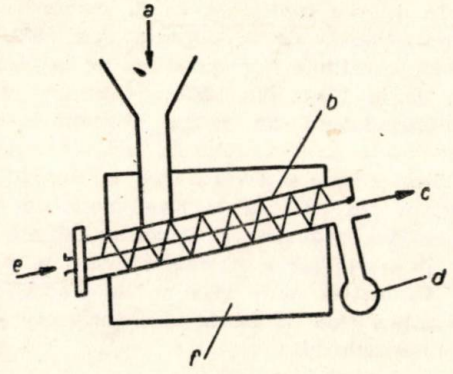


Fig. 1.
a – substanţa şi solventul ; *b* – tub de sticlă cu diametrul 15–20 cm, lungimea de 90–180 cm ; *c* – ieşirea substanţei ; *d* – rezervor pentru soluţie ; *e* – transportor elicoidal ; *f* – baie de apă.

Aparatul constă, în principiu, dintr-un transportor elicoidal, aflat într-un tub de sticlă. Tubul poate fi încălzit la nevoie cu o manta de apă caldă. Deoarece se foloseşte un dispozitiv de sticlă pot fi determinaţi mai uşor parametrii extracţiei : timpul de contact, temperatura optimă, raportul solvent-substanţă de extras etc.

Chemische Technik 1960, 12, 8, 497.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI, I. DINULESCU : **„Nomenclatura chimiei organice"**, Editura Academiei Republicii Populare Romîne, 1960.

Ritmul rapid în care s-a dezvoltat chimia organică încă din a doua jumătate a secolului trecut a ridicat problema introducerii unei nomenclaturi uniforme și generale, pentru a se evita ca același compus să capete denumiri diferite. Această problemă a fost dezbătută în diferite conferințe, ca de exemplu Conferința internațională de la Geneva din 1892, ale cărei hotărîri constituie Nomenclatura de la Geneva, Conferința de la Liège din 1930 a Comisiei pentru reforma nomenclaturii din cadrul Uniunii Internaționale de chimie pură și aplicată, ale cărei lucrări constituie Nomenclatura de la Liège, conferințele de la Amsterdam din 1949, de la New York din 1951, de la Zürich din 1955, care au formulat diferite propuneri de îmbunătățire a nomenclaturii din chimia organică. Nu există însă încă o nomenclatură a chimiei organice care să fie atotcuprinzătoare și de circulație internațională.

Și în țara noastră a existat preocuparea propunerii unei nomenclaturi în chimia organică care, mergînd în linii mari pe propunerile I.U.P.A.C., să organizeze pe cît posibil denumirile compușilor organici folosite în limba romînă. Această preocupare a fost manifestată în mod special de acad. C. D. Nenițescu, în diferite publicații.

Pentru o uniformizare univocă a denumirilor compușilor chimici organici în publicațiile chimice din R.P.R. (reviste, manuale, brevete, repertoare, tabele alfabetice etc.), Prezidiul Academiei R.P.R. a trasat ca sarcină de plan pe anul 1958 Centrului de cercetări chimice al Academiei R.P.R. din București elaborarea unui îndreptar de nomenclatură chimică organică.

La baza lucrării elaborate de acad. C. D. Nenițescu, dr. I. Cantuniari și ing. I. Dinulescu au stat propunerile acad. C. D. Nenițescu din publicații chimice apărute în limba romînă, completate cu ultimele propuneri ale Uniunii internaționale de chimie pură și aplicată, pentru hidrocarburi și heterocicli, cu propuneri sovietice, în special ale lui A. P. Terentiev, cu propunerile franceze elaborate de N. Lozac'h pentru funcțiuni bazate tot pe propunerile I.U.P.A.C., precum și sistemul de nomenclatură în vigoare la Chemical Abstracts, toate adaptate la specificul limbii romîne.

Pornind de la principiile generale că :

— nu este recomandabil să se propună schimbări în nomenclatura existentă decît atunci cînd ele decurg din noi descoperiri științifice sau din necesitatea unei mai bune clasificări logice ;

— regulile și denumirile să fie tot mai simple și concise, dar suficient de flexibile ca să constituie un ajutor în strădunța oamenilor de știință de a păstra un paralelism cît mai perfect între faptele și teoriile în continuă dezvoltare și exprimarea lingvistică ;

— regulile să fie coerente între ele și susceptibile de extindere față de progresele științei ;

— denumirile comune mult răspîndite să nu fie eliminate. Regulile stabilite în „Nomenclatura chimiei organice" au scopul :

— să atribuie fiecărui compus chimic organic cu structură cunoscută o denumire rațională sau oficială care să exprime clar și fără ambiguitate această structură.

Se mențin denumirile comune intrate în uz în cazurile cînd aduc o importantă simplificare în nomenclatură, denumirile raționale fiind prea greoaie pentru a fi utilizate în expuneri verbale ;

— să fixeze forma precisă a cuvintelor, genul și declinarea lor, precum și prefixele, sufixele etc., în concordanță cu specificul limbii romîne.

Spre o mai bună fixare a genului și pluralului unor termeni caracteristici din chimia organică lucrarea cuprinde, în afară de regulile de nomenclatură propriu-zisă, și un glosar cu circa 100 asemenea termeni ;

— să pregătească terenul ca denumirile raționale să fie singurele folosite, înlocuind cu timpul denumirile vechi.

Deși propunerile pentru nomenclatură formulate în lucrare au un caracter experimental, urmînd să fie îmbunătățite pe baza propunerilor și sugestiilor ce vor rezulta din aplicarea lor în decurs de un an, „Nomenclatura chimiei organice" reprezintă un ghid prețios pentru autorii, editurile și cercetătorii din țara noastră. Statornicind denumirea produșilor organici, ea elimină multe contradicții și neconcordanțe existente în limbajul chimiei organice.

K. P. STOLIAROV : **Metode de analiză microchimică**, Ed. Universității din Leningrad, 1960.

Analiza microchimică — ramură relativ nouă a analizei chimice — este aplicată din ce în ce mai mult în practică. Lucrarea prezintă metodele de analiză microchimică, limitîndu-se însă la domeniul chimiei anorganice. Se expun metodele de bază ale analizei anorganice calitative și cantitative.

Dintre metodele determinării calitative a elementelor sînt prezentate metodele bazate pe observarea microscopică a cristalelor, analiza în picătură, metodele optice bazate pe absorbție și luminiscență. Dintre metodele cantitative sînt expuse cele gravimetrice, volumetrice și colorimetrice.

O atenție deosebită se acordă metodelor microchimice de identificare și dozare a elementelor în ultraviolet și a elementelor conținute în minereuri.

Lucrarea cuprinde două părți. În partea întîia se prezintă metodele de analiză microchimică calitativă, fiecărei metode fiindu-i rezervat un capitol special, iar în partea a doua se expun metodele de analiză microchimică cantitativă.

La fiecare capitol, după o scurtă descriere a principiului metodei și a aparaturii necesare, sînt prezentate o serie de exemple practice, atît pentru identificarea și dozarea diverselor elemente, cît și pentru

aplicarea analizei microchimice la analiza minereurilor.

Bibliografia folosită este citată la sfîrşitul fiecărui capitol.

Cartea se adresează cercetătorilor din producţie şi învăţămînt, care lucrează în domeniul analizei microchimice.

L. Infeld : **Noile căi ale ştiinţei.** Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1960.

Sub semnătura eminentului savant polonez L. Infeld, în Editura Ştiinţifică a apărut lucrarea *„Noile căi ale ştiinţei"* intitulată şi *„Materie şi radiaţie"*.

Colaborator apropiat al lui Albert Einstein, L. Infeld face parte din pleiada de oameni de ştiinţă care au prelucrat şi dezvoltat marile idei de la începutul secolului nostru, menite să ducă mai departe cunoaşterea noastră asupra structurii materiei.

Sfîrşitul secolului trecut şi prima jumătate a secolului nostru au dus la acumularea unui impresionant tezaur de date experimentale referitoare la proprietăţile şi structura atomului. Au apărut noi concepţii teoretice care, la rîndul lor, explicînd parţial datele experimentale obţinute, au indicat noi căi de experimentare. Strînsa legătură între teorie şi experienţă a determinat într-o bună măsură progresul ştiinţific realizat în ultima jumătate de veac.

Lucrarea lui L. Infeld este o istorie vie a tot ce s-a clădit în acest timp în domeniul structurii materiei.

În explicarea fenomenelor experimentale ca şi a noţiunilor teoretice, L. Infeld se situează pe poziţiile omului de ştiinţă care priveşte lumea din punctul de vedere al materialismului dialectic. „Ştiinţa nu este un conglomerat de legi şi un depozit de fapte. Stabilind legătura între aceste fapte pe baza gîndirii logice, teoria creează viziunea realităţii" — iată firul pe care L. Infeld îl urmăreşte de-a lungul întregii sale lucrări.

Capitolul I al cărţii este consacrat „determinismului şi staticii", cele două probleme care au frămîntat pe cercetătorii structurii materiei. Cel de-al doilea capitol, intitulat „Radiaţii" începe cu o scurtă prezentare a evoluţiei concepţiilor despre lumină. Dezvoltarea acestor concepţii conduce la descoperirea teoriei dualiste, undă — corpuscul, a fenomenului luminos. Descrierii modelului atomic al lui Bohr îi este consacrat cel de-al treilea capitol. Autorul prezintă modelul atomic propus de Bohr ca o încoronare a încercărilor făcute pînă la începutul secolului nostru de a explica spectrele optice ale hidrogenului. Prezentarea completă a acestei etape de dezvoltare a concepţiilor despre structura atomului necesită citarea rezultatelor obţinute de Sommerfeld în dezvoltarea ideilor lui Bohr. Aceasta la rîndul său necesită utilizarea cîtorva date rezultate din teoria relativităţii. În cadrul aceluiaşi capitol este descrisă şi explicată legea periodicităţii elaborată de Mendeleev.

Capitolul IV tratează proprietăţile razelor X şi aplicarea spectrelor razelor X în lumina modelului atomic al lui Bohr. Evoluţia mecanicii cuantice şi descrierea modelului atomic ce decurge din aplicarea ei fac obiectul celui de-al V-lea capitol al cărţii. Autorul prezintă succesiv ideile lui Broglie, Schrödinger, Heisenberg şi Dirac. Din capitolul VI cititorul ia cunoştinţă de defectul de masă, de definiţia izotopilor, retrăieşte istoria descoperirii radioactivităţii. Descrierea familiilor radioactive uşurează înţelegerea enunţurilor legilor de deplasare radioactivă.

Descoperirea radioactivităţii a creat posibilitatea realizării în laborator a transformării elementelor. Sînt prezentate experienţele lui Rutherford şi cele care au urmat — ale Irènei şi ale lui Fréderic Joliot-Curie. În cadrul aceluiaşi capitol se ridică problemele energiei stelare şi forţelor nucleare.

Lucrarea se încheie cu prezentarea ultimei descoperiri remarcabile în domeniul fizicii nucleare, aceea a principiului neconservării parităţii.

Reacţii şi metode de cercetare a compuşilor organici. Apare sub redacţia : Acad. V. M. RODIONOV acad. B. A. KAZANSKI, acad. I. L. KUIUNIANŢ, acad. M. M. SEMIAKIN, prof. N. N. MELNIKOV. Vol. 9, Goshimizdat, Moscova, 1959

În continuarea seriei „Reacţii şi metode de cercetare a compuşilor organici", a apărut volumul 9, care — ca şi volumele precedente — constă din cîteva articole monografice, tratînd cele mai importante şi mai interesante probleme de chimie organică.

Astfel, primul articol se ocupă de sinteza derivaţilor indolului, obţinuţi prin reacţia Fischer. După o parte introductivă, autorii — N. N. Suvorov, V. P. Mamaev şi V. M. Rodionov, arată că reacţia poate fi aplicată la compuşii carbonilici care pot fi transformaţi în hidrazone şi apoi în derivaţi de indol şi arilhidrazine.

Sînt explicate mecanismul reacţiei, condiţiile de efectuare şi reacţiile analoge, fiind expuse cîteva exemple de aplicare a reacţiei Fischer ; articolul cuprinde şi o tabelă a compuşilor obţinuţi din arilhidrazone, înşiraţi în ordinea crescătoare a formulei brute. O bibliografie bogată, mergînd pînă în anul 1959, încheie articolul.

Al doilea studiu se ocupă de oxazolone (azlactone). După o introducere, în care prezintă istoricul acestei clase de compuşi, autorii — S. I. Lurie şi E. S. Ciaman — dezvoltă metodele de obţinere a oxazolonelor saturate şi nesaturate şi proprietăţile fizice şi chimice ale acestora, indicînd şi folosirea oxazolonelor la sinteza aminoacizilor, peptidelor, α-cetoacizilor etc. Articolul cuprinde, de asemenea, o tabelă cu numeroasele oxazolone obţinute.

Ultimul articol tratează problema bromurării compuşilor organici cu *N*-bromsuccinimidă (reacţia Wohl-Ziegler). După o scurtă introducere, autorii I. V. Macinskaia şi V. A. Barhas arată că domeniul de aplicare a reacţiei este foarte vast şi variat : la bromurarea monoolefinelor, steroizilor, terpenelor, derivaţilor carbonilici, compuşilor heterociclici etc.

Mecanismul reacției este prezentat în lumina concepțiilor moderne în chimie, autorii analizînd condițiile experimentale și exemplificînd aplicarea ei. Tabela 1 cuprinde o trecere în revistă a compușilor cărora li s-a aplicat reacția Wohl-Ziegler ; tabela 2 prezintă compușii obținuți prin această reacție.

Cartea se adresează cercetătorilor din institutele de cercetări chimice și laboratoare uzinale, cît și cadrelor din învățămîntul superior care se ocupă de sinteza organică.

LUCRĂRI DIN PLANUL DE APARIȚIE PE ANUL 1961 AL EDITURII TEHNICE

EM. BRATU : **Operații și utilaje în industria chimică**, vol. II (original, 32 coli ed., 37 lei, legat)

În continuarea vol. I, cartea expune în partea a IV-a „Operațiile termice" în capitolele : transmiterea căldurii ; încălzirea aparatelor chimice ; schimbătoare de căldură ; răcirea și condensarea ; instalații frigorifere ; evaporarea ; iar în partea a V-a „Operații bazate pe difuziune" în capitolele : difuziunea ; uscarea ; cristalizarea ; absorbția ; distilarea și rectificarea ; sublimarea ; extracția cu solvenți selectivi ; adsorbția ; fluidizarea ; transmiterea impulsului căldurii și masei.

Se adresează inginerilor tehnologi, proiectanți, cercetători și în general inginerilor din industria chimică și din industria ușoară, industria alimentară, industria farmaceutică, industria petroliferă etc., în care sînt aplicate operațiile și utilajele arătate. Este deosebit de utilă și proiectanților de utilaje chimice din industria construcțiilor de mașini și studenților de specialitate.

T. IONESCU : **Schimbători de ioni** (original, 20 coli ed., 13 lei, broșat)

Se tratează schimbătorii de ioni în general, atît cei anorganici naturali, cît și cei de sinteză. Se explică mecanismul de schimb ionic, echilibrul ionic, capacitatea de schimb și regenerare. Se prezintă proprietățile fizico-chimice și o serie de procedee de fabricare a rășinilor schimbătoare de ioni, precizîndu-se caracteristicile diferitelor tipuri. Se arată aplicațiile lor, dîndu-se condițiile de lucru pentru tratarea apelor, decontaminarea apelor radioactive, în hidrometalurgie, în tratarea vinurilor, în purificarea lichidelor, în tehnologia farmaceutică și a antibioticelor, în chimia analitică etc.

V. F. NAUMOV, G. Z. NAUMOVA : **Fabricarea obiectelor din materiale plastice prin injecție** (traducere, 9 coli ed., 5 lei, broșat)

În carte este sistematizată și generalizată experiența de formare prin injecție a obiectelor din materiale plastice. Se descrie construcția și funcționarea mașinilor de injecție, construcția materialelor de injecție și tehnologia formării obiectelor prin injecție. Se expun date generale privitoare la materialele plastice, se descriu proprietățile materialelor termoplastice de diferite sorturi. De asemenea, cartea cuprinde date privind tehnica securității și protecției muncii.

Cartea se adresează muncitorilor, maiștrilor și tehnicienilor din industria de materiale plastice, precum și din alte ramuri industriale : radiotehnică, construcții de automobile și avioane etc.

S. E. SEMICIAKIN : **Sudarea și lipirea materialelor plastice** (traducere, 10 coli ed., 5,50 lei, broșat)

Posibilitățile variate de folosire și avantajele ce le oferă materialele plastice prezintă un larg interes pentru industria noastră.

În domeniul prelucrării materialelor plastice, sudarea și lipirea constituie operațiile cele mai curente și mai importante, iar de buna lor execuție depinde rezistența, estetica, economicitatea și folosirea corespunzătoare a obiectelor sau instalațiilor.

Un număr foarte mare de muncitori, tehnicieni și ingineri este interesat direct în aceste probleme, fie pentru confecționarea obiectelor sau instalațiilor respective, fie pentru recepția sau întreținerea lor rațională.

Față de cartea originală, traducerea mai cuprinde unele completări și un capitol despre lipirea materialelor plastice .

Lucrarea constituie un ajutor deosebit pentru formarea personalului calificat în efectuarea operațiilor de sudare și lipire a materialelor plastice, cît și pentru activitatea practică a personalului ce lucrează în domeniul prelucrării materialelor plastice.

I. IALINA : **Emulsiile și aplicațiile lor tehnice** (original, 15 coli ed., 10 lei, broșat)

Problema emulsiilor prezintă un deosebit interes pentru un număr de cititori, datorită largilor aplicații pe care le are în variate domenii ale științei și tehnicii.

Astfel, o gamă mare de produse sub formă de emulsii sînt folosite sau preparate în : industria chimică (cauciuc, mase plastice, vopsele, insecticide, produse contra incendiilor etc.) industria petrolieră, industria textilă și a pielăriei, industria alimentară și a vitaminelor, industria farmaceutică, cosmetică, biologie, agricultură etc.

Lucrarea prezintă principalele aspecte ale problemei, expunîndu-se fenomenele fizice și principiile teoretice, prepararea emulsiilor tehnice, stabilizarea lor, precum și metodele de analiză și încercări.

Un capitol separat tratează fenomenul invers, al dezemulsionării, descriind metodele și condițiile de lucru, precum și dezemulsionanții cei mai importanți.

Se adresează chimiștilor și inginerilor chimiști din domeniile menționate, din uzine și institute.

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

114. CARBONATUL DE BARIU $BaCO_3$

a) Prin carbonatarea soluţiilor de sulfură de bariu cu bioxid de carbon. Sulfura de bariu, obţinută prin reducerea sulfatului de bariu cu ajutorul cocsului în cuptoare rotative, este dizolvată în apă, iar soluţia obţinută, decantată, este barbotată cu un curent de bioxid de carbon ce rezultă chiar din reducerea sulfatului.

Precipitatul de carbonat de bariu format este supus unei filtrări şi spălări succesive pentru îndepărtarea impurităţilor solubile în apă, iar filtratul si apele de spălare — conţinînd în principal $Ba(HS)_2$ corespunzătoare jumătăţii cantităţii de ioni de bariu introdusi iniţial sub formă de sulfură — sînt folosite la dizolvarea unei noi sarje de sulfură de bariu. Carbonatul astfel obţinut conţine o cantitate mică de sulfuri şi de sulf care îi limitează de multe ori utilizarea. Pentru eliminarea acestor impurităţi, carbonatul de bariu se tratează cu solutii diluate fierbinţi de hidroxid sau carbonat de sodiu, se filtrează iar precipitatul de carbonat astfel purificat se spală în continuare cu apă fierbinte. Prin această purificare, conţinutul în sulf al carbonatului de bariu se reduce la sub 0.2%.

Consumurile specifice teoretice pentru obtinerea unei tone de carbonat de bariu, folosind o sulfură de bariu tehnică brută ce conţine numai 65% BaS, sînt următoarele :

sulfură de bariu	1 670 kg
bioxid de carbon	200 kg

b) Prin tratarea solutiilor de sulfură de bariu cu carbonat de sodiu, cu formare de carbonat de bariu şi sulfură de sodiu.

Precipitarea carbonatului de bariu are loc la temperaturi de 70—80°C, prin amestecarea unei soluţii de 15% sulfură de bariu cu o soluţie de 15—16% carbonat de sodiu, în asemenea proportii încît să existe tot timpul un exces de carbonat de sodiu de 1—2%. După precipitare, carbonatul de bariu se filtrează, iar filtratul de soluţie de sulfură de sodiu se concentrează pentru valorificarea acesteia. Precipitatul de carbonat de bariu se spală de cîteva ori cu apă fierbinte pentru eliminarea impurităţilor şi apoi se usucă.

Consumurile specifice teoretice pentru obţinerea unei tone de carbonat de bariu, folosind o sulfură de bariu cu numai 65% Na_2S, sînt următoarele :

sulfură de bariu	1 180 kg
carbonat de sodiu	490 kg

în paralel obţinîndu-se circa 590 kg sulfură de sodiu de 60%. *Utilizări :* carbonatul de bariu este folosit la carburarea pieselor de oţel, în industria ceramică la fabricarea smalţurilor, la fabricarea altor compuşi ai bariului, în industria lacurilor şi vopselelor etc.

Alegerea procedeului celui mai economic din cele două mentionate este în functie pe de o parte de preţul de cost al carbonatului de sodiu, iar pe de altă parte de posibilităţile de plasare a sulfurii de sodiu rezultate. De asemenea, investitiile, care sînt mult mai reduse în primul procedeu, hotărăsc în egală măsură cu calitatea cerută pentru produsul finit, care din cele două procedee descrise devine mai rentabil în situaţia dată.

115. CARBOXIMETILCELULOZA $(C_6H_9O_5CH_2COONa)_x$

Se obtine prin tratarea celulozei sub formă de pulbere cu o solutie de hidroxid de sodiu şi apoi cu o soluţie de acid monocloracetic într-un reactor rotativ. În proces continuu, pulberea de celuloză este introdusă în reactor şi stropită cu o soluţie de 35% hidroxid de sodiu în prima treime a reactorului. În treimea din mijloc alcaliceluloza formată este stropită cu o soluţie de acid monocloracetic de 78%.

Temperatura se mentine în timpul reactiei la 35—40°C prin suflarea unui curent de aer în reactor. Celuloza străbate reactorul în mod continuu în circa trei ore. În ultima treime precum şi în vasul următor, în care celuloza este depozitată 8—10 ore, are loc terminarea

reacției, la temperatura de circa 50°C. Carboximetilceluloza rezultată este apoi uscată și măcinată. Produsul astfel preparat conține o cantitate oarecare de clorură de sodiu rezultată din reacție care îi limitează utilizările. Pentru eliminarea clorurii de sodiu, carboximetilceluloza este spălată cu apă, uscată și apoi măcinată.

În funcție de cantitatea de hidroxid de sodiu și de acid monocloracetic folosită, se obțin carboximetilceluloze cu grade de substituție diferite, care dau soluțiilor apoase de 1 sau 2% carboximetilceluloză viscozități diferite și, ca urmare, domenii de utilizare diferite. Carboximetilceluloza cea mai uzuală are un grad de substituție de 0,68. Pentru obținerea unei tone de carboximetilceluloză cu un astfel de grad de substituție sînt necesare următoarele materii prime:

celuloză	525 kg
acid monocloracetic ((100%)	264 kg
hidroxid de sodiu	222 kg
apă	370 kg

Utilizări: deși este un produs relativ nou în producția industrială — în sensul că actualul domeniu de utilizare trebuie considerat abia ca un început — este de menționat larga utilizare a carboximetilcelulozei în industria detergenților, ca adjuvant în industria textilă și a hîrtiei, în industria alimentară ca înlocuitor al gelatinei, în industria de medicamente ca adjuvant pentru condiționare, în agricultură ca agent de condiționare a solului, în industria lacurilor și vopselelor ca stabilizant etc. În perspectivă, se întrevede o largă extindere utilizărilor acestui produs, fapt care va determina, desigur, odată cu creșterea capacităților de producție, și o scădere a prețului de cost. Capacitatea de producție minimă economică este în momentul de față apreciată la 200 t/an.

116. CLORURA DE AMONIU NH_4Cl

a) Prin tratarea sulfatului de amoniu cu clorură de sodiu în soluție, cu formare de sulfat de sodiu și clorură de amoniu. Sulfatul de amoniu și clorura de sodiu folosită în exces de 5% sînt dizolvate într-o cantitate minimă de apă care să asigure solubilitatea clorurii de amoniu formate.

Amestecul este încălzit la temperatura de 100°C sub agitare puternică. Masa de reacție rezultată, care conține sulfat de sodiu în suspensie și clorură de amoniu dizolvată, este apoi filtrată pentru separarea sulfatului de sodiu. Precipitatul de sulfat de sodiu este spălat cu apă pentru eliminarea ultimelor urme de clorură de amoniu antrenată. Apele de spălare sînt folosite în circuit pentru o nouă reacție. Filtratul conținînd clorură de amoniu este supus unei concentrări; apoi, prin răcire, clorura de amoniu cristalizează și este separată prin centrifugare. Soluția saturată de clorură de amoniu rezultată de la centrifugare împreună cu apele de spălare de la centrifugare sînt reintroduse în circuit pentru redizolvare. Clorura de amoniu, scoasă de pe centrifugă, este uscată. *Randamentul* reacției este aproximativ 95%. *Consumurile specifice* de materii prime pentru obținerea unei tone de clorură de amoniu sînt următoarele:

sulfat de amoniu	1 180 kg
clorură de sodiu	1 130 kg

b) Prin valorificarea soluțiilor reziduale de clorură de calciu rezultate la fabricarea carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal. Aceste soluții, concentrate pînă la o concentrație în clorură de calciu de 50% pentru separarea clorurii de sodiu conținute, sînt saturate cu amoniac și bioxid de carbon sub presiune, cu formare de clorură de amoniu și carbonat de calciu, care fiind insolubil se separă prin filtrare. Filtratul rămas se supune concentrării pentru a cristaliza clorura de amoniu, care se separă prin cristalizare.

c) Prin sinteză directă din acid clorhidric și amoniac. Reacția de formare directă a clorurii de amoniu din cei doi componenți în faza gazoasă duce la pierderi mari de produs finit, deoarece clorura de amoniu astfel rezultată, foarte pură de altfel, se prezintă sub forma unor particule foarte mici care crează o ceață greu de separat. De aceea, sinteza se face prin barbotarea amoniacului într-o soluție saturată de clorură de amoniu în care a fost dizolvat în prealabil acidul clorhidric, astfel că, pe măsură ce se dizolvă amoniac, precipită clorura de amoniu. Aceasta este separată prin centrifugare și uscată.

Pornindu-se de la acid clorhidric de sinteză — respectiv de la clor și hidrogen — și de la amoniac, consumurile specifice de materii prime pentru obținerea unei tone de clorură de amoniu sînt:

amoniac	430 kg
clor	750 kg
hidrogen	20 kg

Utilizări: clorura de amoniu se folosește în cantități mari la fabricarea bateriilor electrice uscate, ca mordant în industria textilă, precum și în industria pielăriei și în industria chimică.

(*va urma*)

METRIMPEX
M
BUDAPEST

MIKROTITRATOR

Tehnica diluării cu ajutorul inelelor spiralate prin procedeul MIKROTITRATOR simplifică şi accelerează titrarea serologică, furnizînd chiar în cazul unor cantităţi extrem de mici de reactiv rezultate foarte precise.

Noua micrometodă este atît de simplă, încît cu puţină experienţă şi utilizînd 6 inele şi 6 tipuri de substanţe se pot realiza concomitent diluările respective. Un avantaj deosebit îl constituie faptul că prin utilizarea acestei metode se consumă aproximativ a zecea parte din cantităţile de reactiv necesare în cazul pipetării.

EXPORT: **METRIMPEX**

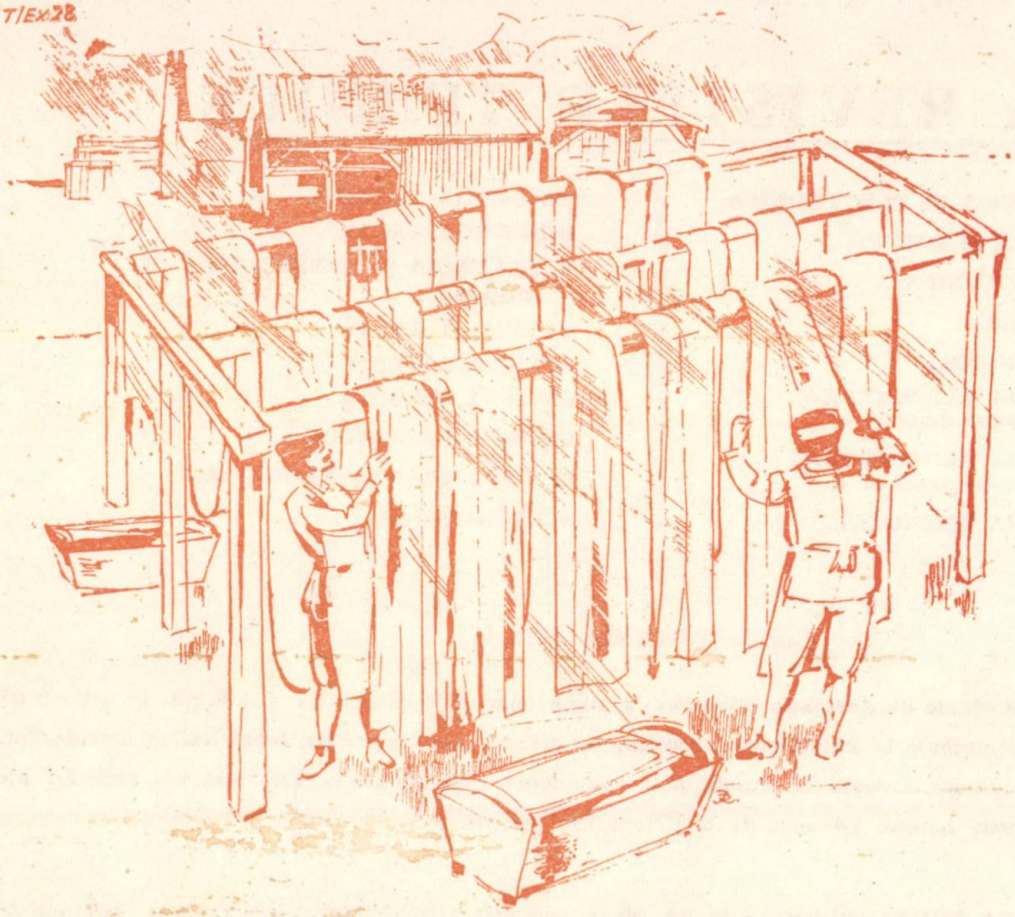
ÎNTREPRINDERE UNGARĂ DE COMERŢ EXTERIOR PENTRU PRODUSELE INDUSTRIEI DE INSTRUMENTE.
ADRESA POŞTALĂ: BUDAPESTA 62, CĂSUŢA POŞTALĂ 202, UNGARIA.
ADRESA TELEGRAFICĂ: INSTRUMENT BUDAPEST.

Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA — CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

T/Ex28



În spălătorii şi vopsitorii

influenţa agenţilor atmosferici încetinea uscarea. Astăzi, aparatele moderne execută rapid şi omogen aceste operaţii, permiţînd şi obţinerea temperaturilor necesare pentru finisare.

Hidrofobizarea cu IMPERMIN AC
Neşifonabilizarea cu NEUPERM KN
şi apretarea rezistentă la
spălare cu NEUPERM AP

dau rezultate optime. Pentru toate scopurile de finisare, specialistul utilizează de preferinţă produsele

FETTCHEMIE
Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

ABONAŢI-VĂ DIN TIMP

LA REVISTELE TEHNICE

AUTOMATICA ŞI ELECTRONICA
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA ALIMENTARĂ — produse animale —
INDUSTRIA ALIMENTARĂ — produse vegetale —
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UŞOARĂ
METALURGIA ŞI CONSTRUCŢIA DE MAŞINI
PETROL ŞI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAŢII

ŞI

Gazeta TEHNICA NOUĂ

Revistele tehnice editate de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. în colaborare cu ministerele de resort contribuie la îmbogăţirea cunoştinţelor tehnice ale inginerilor, tehnicienilor, inovatorilor, publicînd articole de specialitate, articole de sinteză, note documentare cu privire la cele mai noi realizări ale tehnicii noastre şi de peste hotare, recenzii de cărţi tehnice, inovaţii etc.

Gazeta „TEHNICA NOUĂ" publică — la un nivel accesibil tehnicienilor, inovatorilor, raţionalizatorilor, muncitorilor fruntaşi din toate ramurile de producţie — articole tehnice, note, reportaje, informaţii etc. din industrie şi agricultură.

Cercurile ASIT, difuzorii voluntari de presă, realizînd abonamente la revistele tehnice şi la gazeta „TEHNICA NOUĂ" în rîndurile inginerilor, tehnicienilor, inovatorilor, muncitorilor fruntaşi, contribuie la ridicarea nivelului tehnic al tuturor cadrelor tehnice, la realizarea măreţelor sarcini ale desăvîrşirii construcţiei socialismului în patria noastră.

Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 0.70.124 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti.

Costul unui abonament anual pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri este:

Gazeta Tehnica Nouă	**26 lei**
Rev. Metalurgia şi Construcţia de Maşini	**48 lei**
Celelalte publicaţii	**30 lei**

Costul unui abonament pentru instituţii este:

Gazeta Tehnica Nouă	**26 lei**
Revistele tehnice	**100 lei**

LIVREAZĂ:

— Amoniac anhidru şi soluţie 25%
— Acid azotic 98%
— Azotat de amoniu
— Uree
— Acid sulfuric tehnic, oleum 20% şi acid sulfuric de acumulatori
— Nitroceluloză pentru lacuri
— Ampora — material poros pentru izolări acustice şi termice
— Clei „Urelit" } adezivi sintetici pentru panele, placaje şi plăci aglomerate din lemn
— Clei „Urefor" }

COMBINATUL CHIMIC „I.V. STALIN"

ORAŞUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

Nou
ca idee

Nou
ca execuţie

Nou
ca format

Cele 10 caracteristici principale ale aparatului PENTI:

Greutate redusă — numai 230 g

Cutie metalică eloxată auriu

Obiectiv de mare capacitate 1 : 3,5/30mm

Vizor îngropat

Reglare rapidă şi practică prin clapă de film

Protejare contra expunerii suprapuse

Sistem comod de introducere a filmului

Contor de clişee

Formatul negativului 18 × 24 mm,

deci, 24 clişee pe un rulou.

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

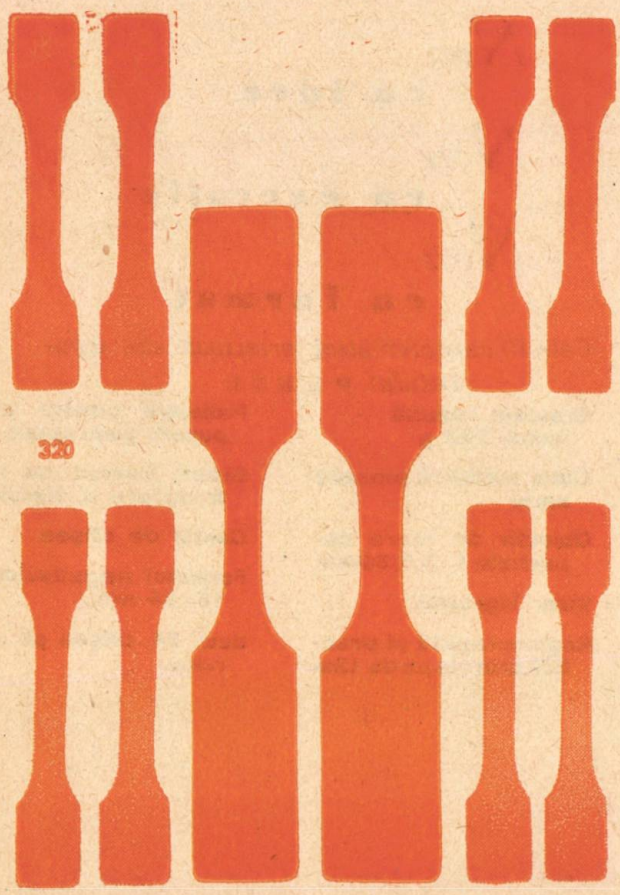
MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

„UZINELE CHIMICE TURDA"

CAL. ARMATA ROȘIE Nr.18 - TEL. 503-505

Vă pot oferi:

— C.P.V. suspensie de la greutatea moleculară joasă pînă la cea înaltă cu prelucrabilitate simplă pentru toate scopurile;
— C.P.V. suspensie dielectric pentru izolații sau acoperiri de cabluri cu proprietăți dielectrice ridicate;
— C.P.V. emulsie pentru prepararea plastisolilor cu întrebuințări la acoperiri de textile;
— C.P.V. emulsie de greutate moleculară joasă, mijlocie sau înaltă, pentru toate utilizările.



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

Extinctio meter

Noul spectrofotometru ieftin pentru determinări de serie

Deservire foarte simplă și rapidă
Citire directă
Precizie avansată
Prin numeroase dispozitive suplimentare, livrabile separat, aparatul devine universal

La cerere se poate obține o descriere detaliată!

EXPORT

INTREPRINDERE UNGARĂ DE COMERȚ EXTERIOR PENTRU PRODUSELE INDUSTRIEI DE INSTRUMENTE

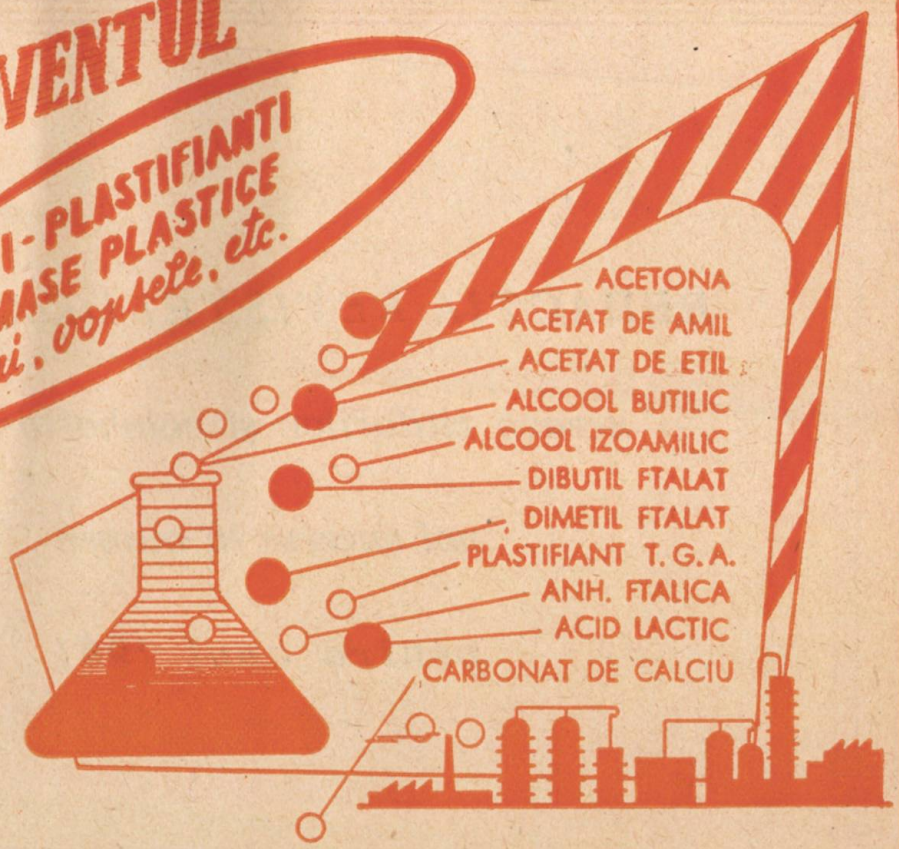
ADRESA POȘTALĂ : BUDAPESTA 62, CĂSUȚA POȘTALĂ 202, UNGARIA — ADRESA TELEGRAFICĂ: INSTRUMENT BUDAPEST

METRIMPEX BUDAPEST

METRIMPEX

La I.I.S. SOLVENTUL

SOLVENTI - PLASTIFIANTI
PENTRU MASE PLASTICE
lacuri, vopsele, etc.



LA CERERE PUTEM FABRICA:
DIETIL FTALAT
2E.H. FTALAT
TRIACETINA
ACETINA

I.I.S. Solventul Spl. Titulescu Nr. 31 Timișoara

Produsele Uzinei Metalurgice

21 DECEMBRIE

Copşa Mică

SÎNT DE O CALITATE
SUPERIOARĂ
AVÎND O PURITATE AVANSATĂ

REDACŢIA REVISTEI DE CHIMIE

urează cititorilor şi colaboratorilor

noi succese în muncă

pentru anul 1961

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NAVODARI - CONSTANȚA

SUPERFOSFAT SIMPLU

SUPERFOSFAT GRANULAT

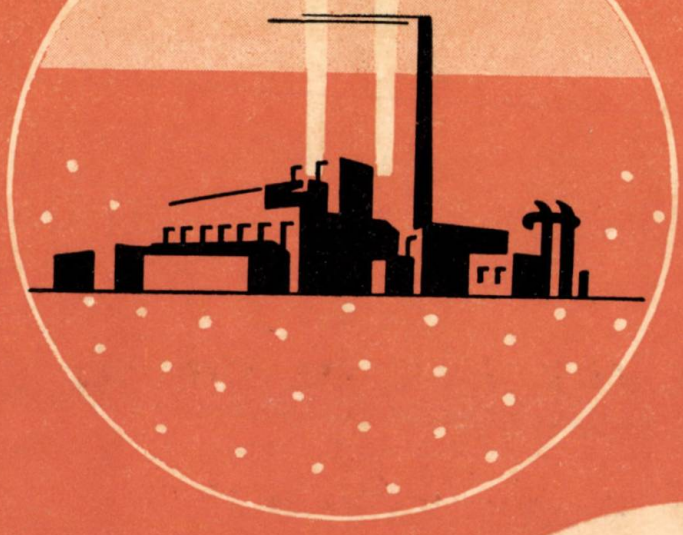
ACID SULFURIC

SULFIT DE SODIU

ACID SULFURIC CHIMIC PUR

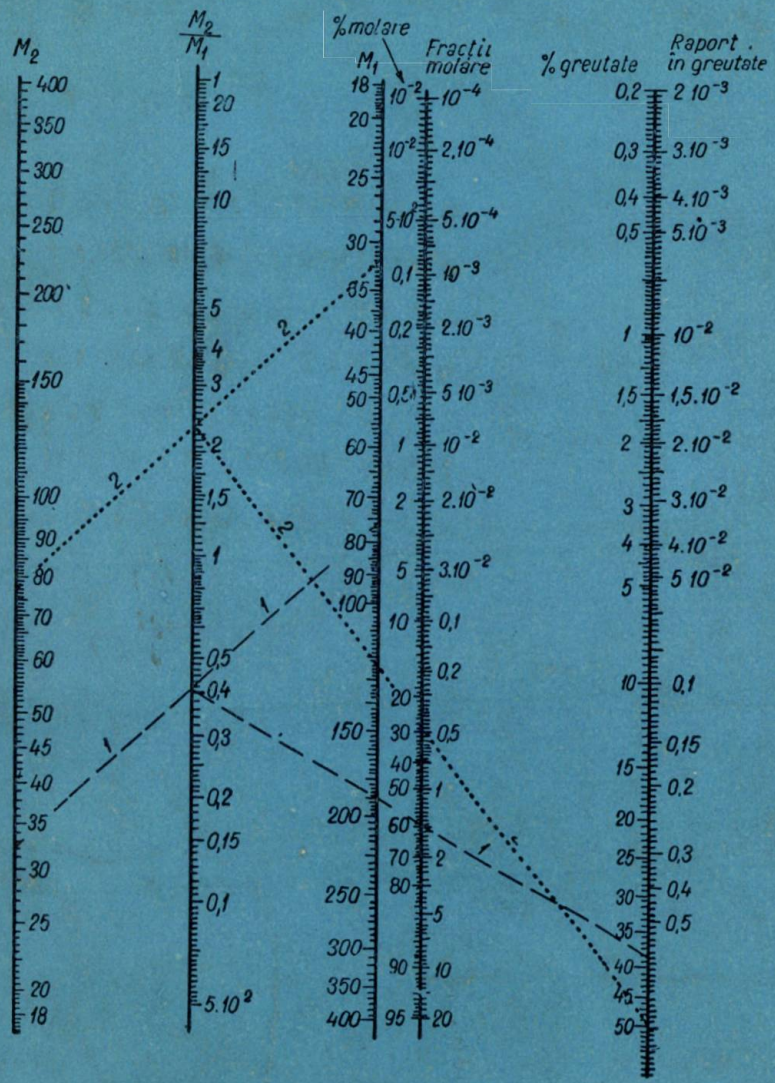
FLUOROSILICAT DE SODIU

UTILAJ CHIMIC



U.S.A.S.
NAVODARI

Nomograma lui G. V. Vinogradov pentru transformarea procentelor greutate în fracţii molare



Concentraţia în amestec a unei substanţe este exprimată prin procente în greutate sau prin fracţia ei molară :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$$

adică prin numărul de moli de substanţă dată n_i raportat la numărul total de moli în amestec $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$

$$n_i = \frac{\%\, i}{M_i}, \quad \%i = \frac{ig}{100g}$$

M_i *este* greutatea moleculară a substanţei i ;

n_i — numărul de moli al substanţei i.

Exemple :

Solubilitatea sulfului în sulfura de carbon la $t = 30°C$ este 38,8% ; se caută fracţia molară a sulfului ;

$$M_{Srh} = 32{,}07 \text{ şi } M_{CS_2} = 76{,}14$$

$$N_{Srh} = \frac{\frac{38{,}8}{32{,}07}}{\frac{38{,}8}{32{,}07} + \frac{61{,}2}{76{,}14}} = 0{,}6015$$

Solubilitatea sulfurii de carbon în metanol la $t = 20°C$ este 50,4% ; se caută fracţia molară a sulfurii de carbon în soluţia respectivă

$$M_{CS_2} = 76{,}14 \text{ şi } M_{CH_3OH} = 32{,}0$$

$$N_{CS_2} = \frac{\frac{50{,}4}{76{,}14}}{\frac{50{,}4}{76{,}14} + \frac{49{,}6}{32{,}0}} = 0{,}299$$

În nomogramă se uneşte punctul M_2 (76,14) al CS_2 cu M_1 (32,0) al metanolului şi se obţine punctul de reper pe scara $\frac{M_2}{M_1}$; acest punct se uneşte cu punctul corespunzător pe scara procentajului în greutate din dreapta : punctul de intersecţie a dreptei, respectiv al fracţiilor molare, dă rezultatul căutat, 29,9% mol, respectiv 0,299 fracţii molare.

Întreprinderea Poligrafică nr. 3 c. 3870 — Bucureşti

Lei 5

E. 1446

KAT

REVISTA DE CHIMIE

[R]

REVISTA DE CHIMIE Vol. 12, nr. 2 p. 65—128, Bucureşti, februarie 1961

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 12, nr. 2, februarie 1961

CUPRINS

Pag.

I. Samoil, Sobă de contact modificată la o fabrică de acid sulfuric . . 65

A. Stan, Folosirea aerului ca agent de răcire la condensatoarele de abur şi la răcitoarele de lichide la uzinele „N. Teclu" 72

L. Alexandru, L. Dascălu şi I. Cristescu, Unele aspecte ale policondensării interfaciale 76

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu şi I. Pralea, Studiul îmbunătăţirii proprietăţilor filtrante ale pămîntului indigen utilizat la filtrarea soluţiilor native de penicilină 80

LABORATOR

P. Zugrăvescu, Determinarea calciului şi magneziului în prezenţa sesquioxizilor în extracte de sol 86

D. Negoiu şi V. Constantinescu, Determinarea gravimetrică a mercurului cu acid chinaldinic 88

M. Paşcalău şi A. Duca, Înregistrarea polarogramelor şi a cromatogramelor pe hîrtie cu un potenţiometru electronic cu înregistrare automată 89

Th. I. Pirtea, O nouă metodă pentru dozarea gravimetrică a zincului . . 91

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

I. Teoreanu, Amestecarea particulelor solide într-un strat fluidizat cu gaze 93

SCURTE COMUNICĂRI

Al. Sauciuc şi J. Sauciuc, Cromatografia pe hîrtie a *N*-(pirolidinometil)-tetraciclinei 96

J. Sauciuc şi Al. Sauciuc, Metodă rapidă pentru dozarea fierului în fermentaţia streptomicinei 97

E. Ruckenstein, Transferul de căldură sau de masă în faza continuă de la o bulă care face parte dintr-un ansamblu 97

M. Triculescu, Determinarea iodometrică a ionului CN^- din fero- şi fericianuri 99

M. Baltac, Contribuţii la analiza insecticidelor din grupa aldrinului . . 99

M. F. Rădulescu şi A. Benţea, Dozarea gravimetrică a sodiului sub formă de piroantimoniat acid de sodiu cu ajutorul acetonei . . . 100

DOCUMENTARE 101

CRONICĂ 106

INFORMAŢII ECONOMICE 110

RECENZII 115

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan.**

E 1446

СОДЕРЖАНИЕ

И. Самоил, Видоизмененная контактная печь на сернокислотном заводе 65
А. Стан, Использование воздуха в качестве охлаждающего агента в паровых конденсаторах и жидкостных холодильниках на заводе им. „Н. Теклу“. 72
Л. Александру, Л. Даскэлу, И. Кристеску, Некоторые аспекты межплоскостной поликонденсации 76
Т. Сэвяну, И. Ибэнеску, Р. Тудосе, Ал. Тонку, Г. Константинеску, И. Праля, Исследование улучшения Фильтрующих свойств местных фильтрующих земель, используемых для фильтрации самородных растворов пенициллина. 80

ЛАБОРАТОРИЯ

П. Зугрэвеску, Определение кальция и магния в почвенных экстрактах в присутствии шестиокисей 86
Д. Негою, В. Константинеску, Гравиметрическое определение ртути с помощью хинальдиновой кислоты. 88
М. Пашкалэу, А. Дука, Запись полярограмм и хроматограмм на бумаге при помощи электронного потенциометра с автоматической записью 89
Т. И. Пиртя, Новый метод гравиметрического определения цинка 91

РУБРИКА МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

И. ТЕОРЯНУ, Перемешивание твердых частиц газами в кипящем слое 98

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ал. Саучук и Ж. Саучук Хроматография на бумаге ~ (ниролидинометил) ~ тетрациклина 96
Ж. Саучук и Ал. Саучук, Ускоренный метод определения содержания железа при ферментации стрептомицина 97
Е. Рукенштейн, Тепло или массопередача в непрерывной фазе с пузырка, каторът иринадлежит к ансамблю 97
М. Трикулеску, Иодометрическое определение *CN* — иона в ферро и феррицианидах 99
М. Балтак, К анализу инсектицидов группы альдрина 99
М. Ф. Рэдулеску, А. Бенця, Гравиметрическое определение натрия в виде кислого пироантимониата натрия с помощью ацетона 100

ДОКУМЕНТАЦИЯ 101

ХРОНИКА 106

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 110

РЕЦЕНЗИИ 115

Л. Александру, Л. Даскэлу. И Кристеску: **Некоторые аспекты межплоскостной поликонденсации.**

Авторы исследовали и предложили гипотезу относительно механизма получения полиуреидов путем межплоскостной поликонденсации. Исследовалась взаимосвязь между реакционной способностью некоторых химических функпий (спирты, тиолы, амины) в реакпии Шоттен-Бауман и способностью к межплоскостной поликонденсации некоторых веществ, обладающих теми самыми функциональными группами.

Rev. Chim. 12 2 p. 76
Д. К. 678. 66: 572. 953.

Т. Сэвяну, И. Ибэнеску, Р. Тудосе, Ал. Тонку, Т. Константинеску, И. Праля: **Исследование улучшения фильтрующих свойств местных фильтрующих земель, используемых для фильтрации самородных растворов пенициллина.**

Работа посвящена изучению возможности улучшения румынской диатомитной земли с целью её использования в качестве вспомогательного агента для фильтрации. В качестве методов использованы прокаливание и промывка, с целью видоизменения или удаления глины из земли. Установлены оптимальные условия прокаливания и оптимальное количество земли, которое необходимо добавить к растворам пенициллина для удаления белков в процессе фильтрации.

Rev. Chim. 12 2 p 80
Д. К. 661,183.5:679.862.5:615.779.932.

Д. Негою, В. Константинеску: **Гравиметрическое определение ртути с помощью хинальдиновой кислоты.**

Предлагается гравиметрический метод определения ртути с помощью хинальдиновой кислоты. Осаждение производится в водном растворе с 3%-ным избытком реактива. Полученное вещество соответствует формуле: $(C_{10}H_6O_2N)_2Hg$. Фактор пересчета 0,36828. Определялась также растворимость и произведение растворимости образованного вещества.

Rev. Chim. 12 2 p. 88
Д. К. 546.49 545.24:547.831.9

Т. И. Пиртя: **Новый метод гравиметрического определения цинка.**

Предложен новый метод гравиметрического определения цинка, в котором в качестве осаждающего реактива использован хлоргидрат о-фенантролина в присутствии роданистого аммония. Труднорастворимый осадок немедленно фильтруется через фарфоровый тигель, А-3, промывается спиртом и абсолютным эфиром, сушнтся в вакуум-эксикаторе и взвешивается. Полученное вещество соответствует $[Zn\ (C_{12}H_8N_2)_2]\ (SCN)_2$ фактор пересчета 0,1206. Метод можно использовать и в том случае, когда ион Zn^{+2} находится в присутствии: NH_4^+, N^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}.

Rev. Chim. 12 2 p. 91
Д. К. 546.47:545.24:547.836.2

INHALTSVERZEICHNIS

I. Samoil, Der Umbau eines Kontaktofens, in einer Schwefelsäurefabrik . . 68

A. Stan, Die Anwendung von Luft als Kühlmittel in den Dampfkondensatoren und Flüssigkeitskühlern der Werke „N. Teclu" 72

L. Alexandru, L. Dascălu und I. Cristescu, Einige Aspekte der Grenzflächenpolykondensation 76

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu und I. Pralea, Studium der Verbesserung der Filtrationseigenschaften inländischer Erden, die zum Filtrieren von Naturlösungen des Penicillins verwendet werden 80

LABORATORIUM

P. Zugrăvescu, Bestimmung von Calzium und Magnesium in Bodenproben in Anwesenheit von Sesquioxyden 86

D. Negoiu und V. Constantinescu, Die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Chinaldinsäure 88

M. Paşcalău und A. Duca, Das Registrieren der Polarogramme und Papierchromatogramme mit Hilfe eines elektronischen Potenziometers mit automatischer Registrierung 89

Th. I. Pirtea, Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Zink . 91

DER BERUFSLEITER DES JUNGEN INGENIEUREN

I. Teoreanu, Das Mischen von festen Partikeln in einer Gaswirbelschicht 93

KURZBERICHTE

Al. Sauciuc und J. Sauciuc, Papierchromatographie des *N*-(Pyrolidinomethyl)-terazyklins 96

J. Sauciuc und Al. Sauciuc, Methode zur Schnellbestimmung des Eisens im Streptomicingärungsprozess 97

E. Ruckenstein, Wärme – oder Massenübertragung in kontinuierlicher Phase von einer Blase, die einer Gemeinschaft angehört 97

M. Triculescu, Beiträge zur Analyse der Insektenbekämpfungsmittel der Aldrin-Gruppe 99

M. F. Rădulescu und A. Bentea, Gravimetrische Bestimmung des Natriums in Form von saurem Natrium-Pyroantimoniat mit Hilfe von Azeton . . . 100

DOKUMENTIERUNG 101

CHRONIK 106

WIRTSCHAFTLICHE KURZBERICHTE 110

BUCHBESPRECHUNGEN 115

L. Alexandru, L. Dascălu und I. Cristescu: **Einige Aspekte der Grenzflächenpolykondensation.**

Die Verfasser studierten und entwickelten eine Hypothese über das Verfahren zur Herstellung von Polyureiden durch Grenzflächenpolykondensation. Es wurde die Wechselwirkung, zwischen der Reaktivität einiger chemischer Funktionen (Alkohole, Thiolverbindungen, Amine) in der Schotten-Baumman-Reaktion und der Fähigkeit zur Grenzflächenpolykondensation einiger bifunktioneller Substanzen, die jene Verbindungsgruppen enthalten, untersucht.

Rev. Chim. 12, 2, p. 76

D.K. 678.66 : 542.953

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu und I. Pralea: **Studium der Verbesserung der Filtrationseigenschaften inländischer Erden, die zum Filtrieren der Naturlösungen des Penicillins verwendet werden.**

Es werden die Möglichkeiten zur Verbesserung des inländischen Kieselgurs, im Hinblick auf seine Verwendung als Filtrationsförderer geprüft. Als Methoden wurden das Kalzinieren und Waschen angewendet, um den Ton aus der Erde zu verwandeln oder zu entfernen. Es wurden die optimalen Kalzinierungsbedingungen und der optimale Prozentzusatz der Erde zu den Naturlösungen von Penicillin festgesetzt, um die Eiweissstoffe durch Filtrieren zu entfernen.

Rev. Chim. 12, 2, p. 80

D.K. 661.183.5 : 679.862.5 : 615.779.932

D. Negoiu und V. Constantinescu: **Die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Chinaldinsäure.**

Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers mit Chinaldinsäure wird vorgeschlagen. Die Fällung wird in einer wässerigen Lösung mit einem 3% Reagens Überschuss vorgenommen. Die erhaltene Verbindung entspricht der Formel: $(C_{10}H_6O_2N)_2$ Hg. Der Umwandlungsfaktor ist 0,36828. Es wurde die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt der entstandenen Verbindung bestimmt.

Rev. Chim. 12, 2, p. 88

D.K. 546.49 : 545.24 : 547.831.9

Th. I. Pirtea: **Ein neues Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von Zink.**

Es wird ein neues Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung des Zinks vorgeschlagen, wobei als Fällungsreagens Chlorhidrat-o-phenantrolin in Anwesenheit von Ammoniumschwefelcyanid verwendet wird. Der schwerlösliche Niederschlag wird sofort in einem Porzellantiegel A_3 filtriert, mit 100%-igem Alkohol und Äther gewaschen, im Vakuum-Exikator getrocknet und gewogen. Die erhaltene Verbindung entspricht der Formel: $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$. Der Umwandlungsfaktor ist 0,1206. Das Verfahren kann auch in Anwesenheit der Ionen NH_4^+, N^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+} angewendet werden.

Rev. Chim. 12, 2, p. 91

D.K. 546.47 : 545.24 : 547.836.2

SOMMAIRE

I. Samoil, Four de contact modifié dans une fabrique d'acide sulfurique . . 65

A. Stan, Utilisation de l'air comme agent frigorifique dans les condenseurs de vapeur et dans les refroidisseurs de liquides de l'usine „N. Teclu" 72

L. Alexandru, L. Dascălu et I. Cristescu, Certains aspects de la polycondensation interfaciale 76

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu et I. Pralea, Etude de l'amélioration des propriétés filtrantes de la terre indigène de diatomées, utilisée pour la filtration des solutions natives de pénicilline . . 80

LABORATOIRE

P. Zugrăvescu, Détermination du calcium et du magnésium en présence des sesquioxides dans les extraits de sol 86

D. Negoiu et V. Constantinescu, Détermination gravimétrique du mercure à l'aide de l'acide chinaldinique 88

M. Paşcalău et A. Duca, Enregistrement des polarogrammes et des chromatogrammes sur papier par intermède d'un potentiomètre électronique à enregistrement automatique 89

Th. I. Pirtea, Méthode nouvelle pour le dosage gravimétrique du zinc . . 91

LE GUIDE DU JEUNE INGENIEUR

I. Teoreanu, Mélange des particules solides dans une couche fluidisée à gaz . . 93

BRÈVES COMMUNICATIONS

Al. Sauciuc et J. Sauciuc, Chromatographie sur papier de la *N*-(pyrrolydinométhyle)-tetracycline 96

J. Sauciuc et Al. Sauciuc, Méthode rapide pour le dosage du fer dans la fermentation de la streptomycine 97

E. Ruckenstein, Transfer de chaleur ou de masse en phase continue d'une bulle qui appartient à un ensemble 97

M. Triculescu, Détermination iodométrique du ion CN^- dans les ferro- et ferricyanures 99

M. Baltac, Contributions à l'analyse des insecticides du groupe aldrin . . 99

M. F. Rădulescu et A. Benţea, Dosage gravimétrique du sodium sous forme de pyroantimoniate acide de sodium, à l'aide de l'acétone 100

DOCUMENTATION 101

CHRONIQUE 106

INFORMATIONS ECONOMIQUES 110

COMPTES-RENDUS 115

L. Alexandru, L. Dascălu et I. Cristescu: **Certains aspects de la polycondensation interfaciale.**

Les auteurs ont étudié une hypothèse concernant le mécanisme d'obtention des polyuréides par voie de polycondensation interfaciale. Ils ont examiné l'interdépendance entre la réactivité de certaines fonctions chimiques (alcools, thiols, amines) dans la réaction Schotten-Baumman et la capacité de polycondensation interfaciale de certaines substances bifonctionelles contenant les mêmes groupes fonctionelles.

Rev. Chim. 12, 2, p. 76

C.D. 678.66 : 542.953

T. Săveanu, I. Ibănescu, A. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu, I. Pralea: **Etude de l'amélioration des propriétés filtrantes de la terre indigène de diatomées, utilisée pour filtration des solutions natives de pénicilline.**

On étudie les possibilités d'amélioration de la terre indigène de diatomées dans le but de son utilisation comme auxiliaire de filtration. Les méthodes utilisées ont été la calcination et le lavage, dans le but de transformer ou éliminer l'argile de la terre. Les auteurs ont déterminé les meilleures conditions de calcination et la quantité optime de terre qu'il faut ajouter à la solution native de pénicilline afin d'éliminer les albumines par filtration.

Rev. Chim. 12, 2, p. 80

C.D. 661.183.5 : 679.862.5 : 615.779.932

D. Negoiu et V. Constaninescu: **Détermination gravimétrique du mercure à l'aide de l'acide chinaldinique.**

On propose une méthode gravimètrique de détermination du mercure à l'aide de l'acide chinaldinique. La précipitation s'effectue dans une solution aqueuse avec excès de réactif de 3%. La combination obtenue a la formule: $(C_{10}H_6O_2N)_2$ Hg. Le facteur de transformation est 0,36828. On a déterminé également la solubilité et le produit de solubilité du composé formé.

Rev. Chim. 12, 2, p. 88

C.D. 546.49 : 545.24 : 547.831.9

Th. I. Pirtea: **Méthode moderne pour le dosage gravimétrique du zinc.**

On examine une nouvelle méthode pour le dosage gravimétrique du zinc, en utilisant comme précipitant le chlorhydrate de o-phénantroline, en présence du sulfocyanure d'ammonium. Le précipité peu soluble, est immediatement filtré dans un creuset de porcelaine A_3, lavé avec de l'alcool et de l'éther absolu, séché dans l'exsicateur de vide et pesé. La combination obtenue a la formule: $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$.

Facteur de transformation — 0,1206. La méthode peut être également utilisée en présence des ions: NH_4^+, N^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}.

Rev. Chim. 12, 2, p. 91

C.D. 546.47 : 545.24 : 547.836.2

CONTENTS

I. Samoil, A modified contact furnace in a sulphuric acid plant . . . 65

A. Stan, Using air as a cooling agent in steam condensers and liquid refrigerators at the „N. Teclu“ works 72

L. Alexandru, L. Dascălu and I. Cristescu, Some aspects of the interfacial polycondensation 76

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu and I. Pralea, Improving the filtration properties of the indigenous earth used for filtering of the penicillin native solutions 80

LABORATORY

P. Zugrăvescu, Calcium and magnesium determination in soil extracts in the presence of sesquioxides 86

D. Negoiu and V. Constantinescu, Gravimetric determination of mercury with chinaldinic acid 88

M. Paşcalău and A. Duca, Registering the polarograms and paper chromatograms, with an automatically recording electronic potentiometer . . . 89

Th. I. Pirtea, A new method for the gravimetric determination of zinc . . 91

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

I. Teodoreanu, Mixing solid particles in a gas fluidised layer 93

BRIEF REPORTS

Al. Sauciuc and J. Sauciuc, Paper chromatographic analysis of *N*-(pyrrolidine-methyl)-tetracycline 96

J. Sauciuc and Al. Sauciuc, A rapid method for the determination of iron in streptomycine fermentation 97

E. Ruckenstein, Heat or mass transfer in a continuous phase from a bubble which belongs to an ensemble 97

M. Triculescu, The iodometric determination of the CN^- ion in ferro- and ferricyanides 99

M. Baltac, Contributions to the analysis of the aldrin-group insecticides . . 99

M. F. Rădulescu and A. Benţea, Gravimetric determination of acid sodium pyroantimmoniate with acetone 100

DOCUMENTATION 101

CHRONICAL 106

ECONOMIC INFORMATIONS 110

BOOK REVIEWS 115

L. Alexandru, L. Dascălu, I. Cristescu: **Some aspects of the interfacial polycondensation.**

The authors studied and emitted a hypothesis concerning the mechanism of obtaining the polyureides by means of interfacial polycondensation. The reactivity interdependence between several chemical functions (alcohols, thiols, amines) in the Schotten-Baumman reaction and the interfacial polycondensation of some bifunctional substances containing the same functional groups have been investigated.

Rev. Chim. 12, 2, p. 76

D.C. 678.66 : 542.953

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu, I. Pralea: **Improving the filtration properties of the indigenous earth used for filtering the penicillin native solutions.**

The possibilities of improving the indigenous kieselgur earth, with a view to use it as filtration auxiliary are discussed in this paper. The methods used involved calcination and washing, both aiming to transform or to eliminate the clay from the earth. Calcination conditions were determined as well as the optimum earth percentage to be added to penicillin native solutions, in order to remove the albumines by filtration.

Rev. Chim. 12, 2, p. 80

D.C. 661.183.5 : 679.862.5 : 615.779.932

D. Negoiu, V. Constantinescu: **Gravimetric determination of mercury with chinaldinic acid..**

A gravimetric method for mercury determination by means of chinaldinic acid is suggested. The precipitation is carried out in aqueous solution with 3% reagent excess. The combination obtained corresponds to the formula: $(C_{10}H_6O_2N)_2$ Hg. The transforming factor is 0,36828. The solubility and solubility product of the compound obtained have been determined.

Rev. Chim. 12, 2, p. 88

D.C. 546.49 : 545.24 : 547.831.9

Th. I. Pirtea: **A new method for the gravimetric determination of zinc.**

A new method is suggested for the gravimetric determination of zinc, the o-phenantroline chlorhydrate being used as a precipitating reagent, in the presence of ammonium sulfocyanide. The hardly soluble precipitate is immediately filtered through a A_3 porcelain crucible, washed with alcohol and absolute ether, dried in the vacuum-dessicator and weighed. The combination obtained corresponds to the formula: $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2]_2 (SCN)_2$. The transforming factor is 0,1206.

This method can also be used when Zn^{2+} ions are in the presence of the following ions: NH_4^+, N^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}.

Rev. Chim. 12, 2, p. 91

D.C. 546.47 : 545.24 : 547.836.2

MUZEUL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 2 Februarie 1961

SOBĂ DE CONTACT MODIFICATĂ LA O FABRICĂ DE ACID SULFURIC

Dr. I. Samoil

Unul dintre produsele principale ale industriei chimice anorganice este acidul sulfuric. Între anii 1955—1960 producţia de acid sulfuric în ţara noastră a crescut de 2,4 ori, iar în perioada 1961—1965 ritmul de creştere va fi şi mai mare.

Creşterea producţiei s-a realizat pe două căi :

— prin punerea în funcţiune de instalaţii noi ;

— prin creşterea capacităţii de producţie a instalaţiilor existente.

Această din urmă cale este deosebit de importantă din punct de vedere economic. În anul 1960, 25% din întreaga producţie de acid sulfuric s-a realizat prin creşterea capacităţii fabricilor existente.

Orice studiu privind creşterea capacităţii de producţie a unei fabrici de acid sulfuric trebuie să ţină seamă în primul rînd de posibilitatea de creştere a capacităţii agregatelor cheie, între care cele mai importante sînt sobele de contact în care are loc oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf, în prezenţa catalizatorului cu vanadiu, conform reacţiei :

$$2\ SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ SO_3$$

În ţara noastră, prima sobă de contact cu catalizator de vanadiu a fost montată în anul 1935, la uzinele Petru Poni din Valea Călugărească.

Pînă în anul 1960, ori de cîte ori a fost necesară mărirea capacităţii de producţie, acest lucru a fost realizat prin montarea de noi sobe de contact şi a instalaţiilor anexe care deservesc aceste sobe — schimbătoare de căldură, aparate de control etc.

Lucrarea prezintă metoda folosită de autor pentru creşterea capacităţii, prin modificarea sobelor existente, la o fabrică de acid sulfuric dotată cu sobe de contact importate, cu următoarele caracteristici tehnice :

— diametrul interior 3 800 mm
— înălţimea totală 9 059 mm
— numărul de straturi cu catalizator 5
— cantitatea totală de catalizator 15 000 l
— înălţimea totală a straturilor 1 425 mm
— schimbătoare de căldură exterioare 3 bucăţi
— capacitate de producţie proiectată 50 t/zi H_2SO_4
— indicele t H_2SO_4/t catalizator/24 h 5,7

Schema de umplere şi schema de asamblare a sobei de contact originale este prezentată în figurile 1 şi 2.

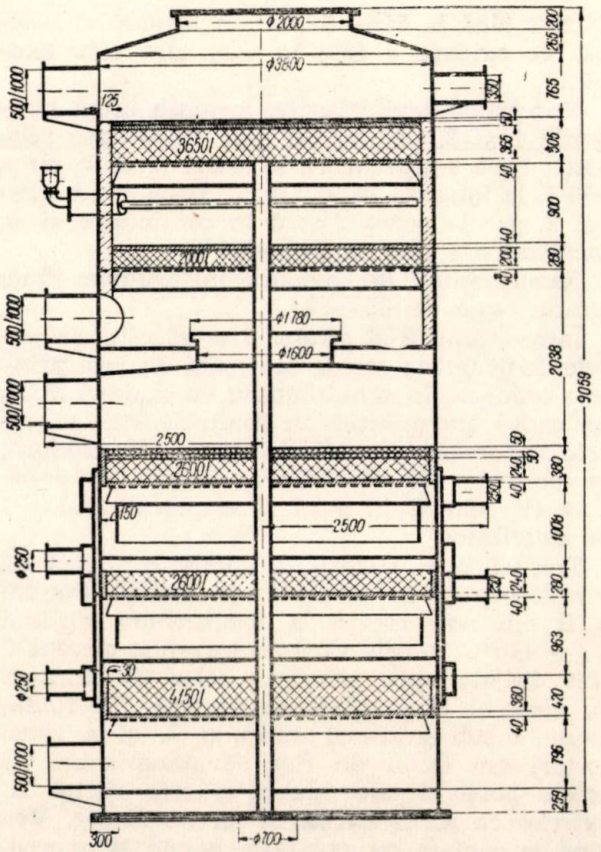


Fig. 1. Schema de umplere pentru soba de contact, capacitate 50 t.

Gazele circulă în sistem în modul următor :

Gazele sulfuroase, conţinînd ~ 5% SO_2 (concentraţie optimă pentru funcţionarea acestui tip de sobe) presate de o suflantă, traversează consecutiv schimbătoarele de căldură *S I*, *S II* şi *S III* (fig. 2) şi se încălzesc la 440°C. La această temperatură ele pătrund în partea superioară a sobei de contact, deasupra stratului *1* de catalizator, traversează stratul *1* şi se încălzesc pînă la 550—580°C, ca urmare a reacţiei de oxidare a SO_2 în SO_3, care este exotermă.

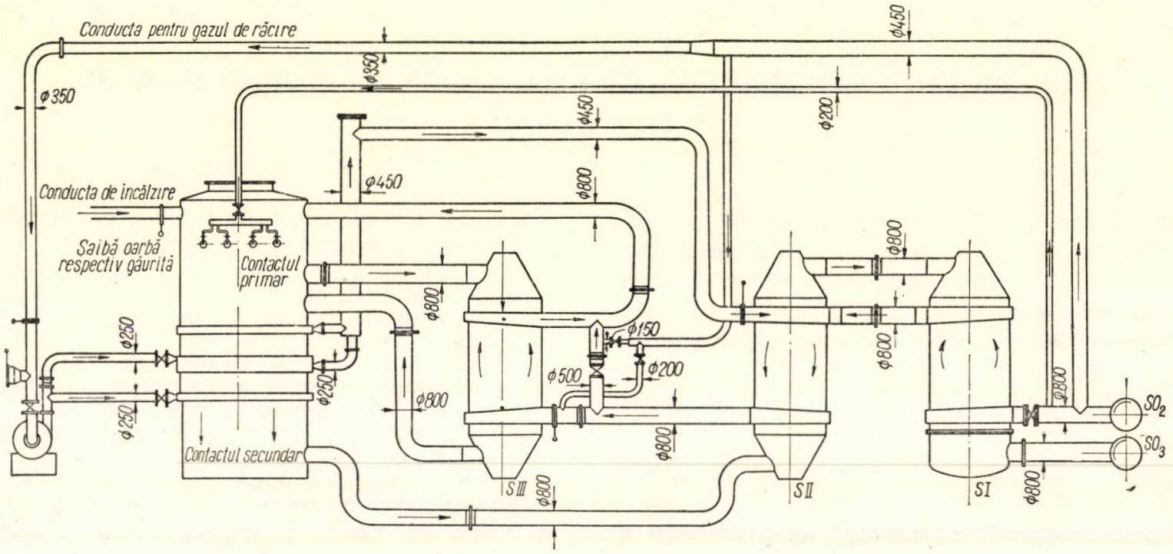


Fig. 2. Schema de conectare a sobei de contact, capacitate 50 t.

Prin patru ţevi găurite, montate între straturile *1* şi *2*, se insuflă gaze sulfuroase reci, astfel încît temperatura să scadă pînă la circa 500°C la intrarea în stratul *2*. Traversînd stratul *2*, gazele reacţionează în continuare şi se încălzesc din nou la 540—580°C.

Randamentul de oxidare în primele două straturi este de 85—87%.

Între stratul *2* şi stratul *3* se găseşte un perete despărţitor ; gazele calde sînt dirijate printr-o conductă în schimbătorul de căldură *S III*, pe care-l traversează în contracurent cu gazele sulfuroase şi, cedînd o parte din căldură, se răcesc la 440—450°C ; cu această temperatură ele reintră în sobă, deasupra stratului *3* de catalizator.

Trecînd prin stratul *3*, gazele continuă să reacţioneze şi se încălzesc la 480°C. Pentru a fi din nou răcite la temperatura optimă de ~ 440°C, gazele care au traversat stratul *3* sînt dirijate spre mantaua sobei de contact cu ajutorul unor plăci de deviere din fontă, montate sub grătarul stratului *3*, şi a unor şorţuri din tablă de fier. Mantaua sobei în aceste porţiuni este dublă şi este răcită în exterior cu aerul suflat de un ventilator. Venind în contact cu mantaua, gazele se răcesc. Ele se readuc spre centrul sobei, deasupra stratului *4*, cu ajutorul altor plăci de deviere, tot din fontă.

După ce au străbătut stratul *4*, gazele sînt dirijate în acelaşi fel spre mantaua răcită a sobei. Apoi străbat stratul *5* şi după ce sînt din nou dirijate spre margine de către plăcile de deviere aflate sub stratul *5* intră — printr-o conductă de gaze, cu temperatura de 440—445°C — în schimbătoarele de căldură *S II* şi *S I*, pe care le traversează în contracurent cu gazele sulfuroase care merg la soba de contact şi se răcesc pînă la ~ 220°C, temperatură cu care gazele sulfurice părăsesc instalaţia sobelor de contact şi trec la absorbţie.

O serie de conducte anexe permit introducerea de gaze reci în diferite puncte ale traseului, pentru a menţine parametrii optimi.

Randamentul teoretic al sobei de contact este de 97% pentru un debit de 10 000 m^3N/h gaze cu 5% SO_2, respectiv 50 t/zi H_2SO_4.

Sobele au fost puse în funcţiune în martie-aprilie 1957 şi au funcţionat fără întrerupere pînă în martie-aprilie 1960. În general, producţia de 50 t acid sulfuric monohidrat pe zi şi sobă a fost realizată cu randamente cuprinse între 93—96%. Sporadic au fost atinse şi randamente de 97%.

Parametrii realizaţi la diferite perioade de una dintre sobe sînt redaţi în tabela 1.

În anul 1958, prin transformarea unui cuptor mecanic polietajat pentru prăjirea blendelor în cuptor de prăjire cu pat fluidizat, s-a obţinut o creştere a capacităţii de prăjire, ceea ce a pus problema măririi întregii capacităţi de producţie a secţiei. S-a constatat că la unele faze de fabricaţie — purificarea uscată, purificarea umedă, uscarea şi absorbţia gazelor — prin amenajări relativ puţin costisitoare, capacitatea de producţie creşte în mod simţitor.

Tabela 1

Data	Debit de gaze, m³/h	SO_2, %	Randament, %	Producția, t H_2SO_4	Temperaturi, °C						
					Strat *1*	Strat *2*		Strat *3*		Strat *4*	Strat *5*
					intrare	intrare	ieșire	intrare	ieșire	ieșire	ieșire
27.V. 1957	—	3,55 - 5,90	94,6 - 95,3	40	475—495	560—580	560—575	425—445	425—455	415—445	400—420
10.III. 1958	10 000	5,37—5,99	93,0 - 94,8	50	445—450	560—565	565—570	430	445	440—450	430—435
10.III. 1959	9 500	5,44—6,51	93,0 - 94,0	55	445—450	575—595	580—600	430—445	470—485	460—480	430—445
1.II. 1960	9 500	5,90—6,72	93,4—94,5	58	460—480	590—605	615—620	470—495	470—495	470—490	410—435

În ceea ce privește mărirea capacității fazei de oxidare a bioxidului de sulf, părerea generală a fost că aceasta poate fi obținută numai prin construirea unei noi sobe de contact, cu toate instalațiile anexe: suflantă, schimbătoare de căldură, răcitor de anhidridă sulfurică, etc. Aceasta înseamnă însă o investiție importantă, folosirea unor materiale și aparate din import, o mare durată de realizare a lucrărilor și o dificultate în plus în exploatare, deoarece se creează o nouă linie de fabricație. Ținînd seamă de toate acestea a fost întreprins un studiu teoretic asupra posibilității de mărire a capacității sobelor de contact existente prin umplerea lor cu o cantitate suplimentară de catalizator și prin modificarea sobelor pentru a asigura parametrii optimi de funcționare. Elaborarea acestui studiu a prezentat dificultăți, deoarece în țara noastră nu a existat experiență privind modul de calcul teoretic al unei sobe de contact, acestea fiind aduse din import.

Considerații privind încărcarea suplimentară a sobei de contact

Soba de contact a fost încărcată cu 15 000 l, respectiv 8 700 kg catalizator cu pentaoxid de vanadiu, ceea ce la o producție de 50 t/zi acid corespunde unui indice de utilizare de 5,7 t acid sulfuric monohidrat/t catalizator în 24 ore.

Catalizatorul a fost așezat în 5 straturi (fig. 1). În tabela 2 este indicată înălțimea straturilor și cantitatea de catalizator pe fiecare strat.

Analizînd spațiile disponibile deasupra fiecărui strat și ținînd seamă de toți factorii care influențează funcționarea sobei — repartizarea proporțională a catalizatorului pe straturi, circulația liberă a gazelor, timpul de contact etc. — a fost considerată posibilă încărcarea suplimentară cu 6 660 l catalizator, repartizat pe straturi conform tabelei 3.

Tabela 2

Strat, nr.	Înălțimea, mm	Cantitatea,	
		l	kg
1	365	3 650	2 117
2	200	2 000	1 160
3	240	2 600	1 508
4	240	2 600	1 508
5	380	4 150	2 407
Total . . .	1 425	15 000	8 700

Tabela 3

Strat, nr.	Înălțimea, mm	Cantitatea,		Încărcat în plus,	
		l	kg	l	kg
1	480	4 800	2 784	1 150	667
2	340	3 400	1 972	1 400	812
3	460	4 970	2 882	2 370	1 374
4	320	3 570	2 070	970	562
5	450	4 920	2 854	770	447
Total	2 025	21 660	12 562	6 660	3 862

Cantitatea în kg a fost calculată considerîndu-se greutatea volumetrică a granulelor de catalizator ca fiind 0,580. În realitate, greutatea volumetrică depinde de mărimea granulelor și de gradul de tasare, așa încît cantitatea de catalizator — în kg — introdusă în sobă diferă întrucîtva de tabelă.

Analizînd cîțiva parametri înainte și după încărcarea suplimentară și comparîndu-i cu datele din tratatul *„Tehnologia acidului sulfuric"* de Malin, rezultă că: în ceea ce privește diametrul sobei — 3,8 m — și rezis-

tența hidraulică înainte de modificare — ~ 20 mm col. Hg — și după modificare — ~ 50 mm col. Hg — indicii se înscriu în limitele date de Malin (p. 446). Tratatul indică pentru un grad de transformare a bioxidului de sulf de 97% la o concentrație de 5% SO_2, 118 l masă de contact pentru 1 t H_2SO_4 în 24 ore, la o concentrație de 6% SO_2 — 149,5 l, iar la o concentrație de 7% SO_2 — 198 l masă de contact (p. 446, tabela 55). În cazul nostru, înainte de modificare au fost prevăzuți 300 l, iar după modificare 288,8 l masă de contact pentru 1 t H_2SO_4 produs în 24 ore.

Tabela 4 cuprinde viteza fictivă și viteza reală a gazelor înainte și după modificare.

Tabela 4
VITEZA GAZELOR

Strat, nr.	Viteza fictivă, mN/s		Viteza reală, m/s	
	înainte de modificare	după modificare	înainte de modificare	după modificare
1	0,24	0,36	0,72	1,08
2	0,24	0,36	0,72	1,08
3	0,25	0,37	0,65	0,98
4	0,25	0,37	0,65	0,98
5	0,25	0,37	0,65	0,98

În calcularea datelor de mai sus s-a considerat că debitul de gaze înainte de modificare a fost de 10 000 m^3 N/h pentru o producție de 50 t H_2SO_4/zi, iar după modificare va fi de 15 000 m^3 N/h pentru o producție de 75 t H_2SO_4/zi. S-a ținut seama de faptul că temperatura în straturile *1* și *2* este de circa 550°, iar în straturile *3*—*4* și 5 de 440°C. Vitezele în soba modificată se înscriu, de asemenea, în limitele date de tratatul sovietic (p. 458).

În tabela 5 este indicat timpul de contact fictiv și real în cele două cazuri ; se poate constata că timpii de contact pe straturi diferă puțin, însă timpul total de contact nu s-a modificat.

Tabela 5
TIMP DE CONTACT

Strat, nr.	Timp de contact fictiv, s		Timp de contact real, s	
	înainte de modificare	după modificare	înainte de modificare	după modificare
1	1,52	1,33	0,50	0,44
2	0,83	0,94	0,27	0,31
3	0,96	1,24	0,37	0,47
4	0,96	0,86	0,37	0,32
5	1,52	1,21	0,58	0,46
Total	5,79	5,56	2,09	2,00

Cu ajutorul diagramelor din tratatul menționat mai sus (p. 432—433 și tabela 57 p. 466) poate fi calculat timpul de contact necesar pentru un grad de transformare de 97% în 5 trepte :

Treapta 1 grad de transformare de la 0—75% necesar 0,35 s.
Treapta 2 grad de transformare de la 75—88% necesar 0,15 s.
Treapta 3 grad de transformare de la 88—94% necesar 0,15 s.
Treapta 4 grad de transformare de la 94—95,5% necesar 0,15 s.
Treapta 5 grad de transformare de la 95,5—97% necesar 0,20 s.
Total — grad de transformare de la 0—97% necesar 1,00 s.

Timpul real de contact după modificare fiind de 2,00 s, coeficientul de siguranță este 200%.

Încărcarea sobei cu masă suplimentară poate fi deci realizată cu rezultate bune, cu condiția asigurării regimului optim de temperaturi.

În continuare sînt prezentate măsurile propuse pentru asigurarea regimului optim de temperaturi, precum și modificările aduse sobei de contact în vederea îmbunătățirii funcționării ei. O parte din aceste modificări au fost considerate necesare, constatîndu-se unele defecțiuni constructive după ce soba de contact a fost scoasă din funcțiune și golită de conținut.

Imbunătățirea controlului temperaturilor

Pentru a obține randamente bune trebuie realizate temperaturile optime la intrarea și la ieșirea din fiecare strat. Soba de contact nu a avut termoelemente montate înainte și după fiecare strat. Astfel, temperatura la ieșirea din stratul *1* nu putea fi controlată, termocuplul fiind montat sub țevile de gaze reci și indicînd numai temperatura de intrare în stratul *2*. A fost propusă montarea unui termocuplu la ieșirea gazelor din stratul *1*, deasupra țevilor de gaze reci. Între straturile *3* și *4* termocuplul era montat la ieșirea gazelor din stratul *3*, iar la intrarea în stratul *4* — după răcire — temperatura nu mai era cunoscută, neexistînd termocuplu. Fiind cunoscut că temperatura la intrarea în strat determină funcționarea stratului în condiții optime, au fost montate două termocuple la intrarea gazelor în stratul *4*, unul de centru și unul de margine. Situația între straturile *4* și *5* fiind aceeași, s-a propus și aici montarea a două termocuple. În felul acesta poate fi urmărită mai bine funcționarea fiecărui strat și a sobei și pot fi luate măsurile indicate pentru realizarea parametrilor optimi.

Răcirea gazelor după stratul *1*

Reacția de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf are loc cu o puternică degajare de căldură, conform formulei :

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3 + 22\,600 \text{ cal.}$$

Prin mărirea debitului de gaze de la 10 000 m^3 N/h la 15 000 m^3 N/h, cantitatea de SO_2 care se oxidează sporește cu :

$$5\,000 \times \frac{5}{100} = 250 \text{ m}^3/\text{h} = 725 \text{ kg/h}$$

Ținînd seamă că în stratul *1* gradul de transformare este de 73%, cantitatea de căldură degajată în plus va fi de :

$$725 \times \frac{73}{100} \times 22\,600 : 64 = 186\,891 \text{ kcal.}$$

Din cauza căldurii degajate, gazele se încălzesc la ~ 580°C ; ele trebuie răcite la ~ 500°C înainte de a intra în stratul *2*. În acest scop, între straturile *1* și *2* sînt montate 4 țevi găurite, prin care se introduce cantitatea necesară de gaze reci (fig. 1). Pentru a permite creșterea debitului de gaze reci proporțional cu creșterea numărului de calorii a fost propusă dublarea numărului de găuri pe fiecare țeavă.

Întrucît s-a ridicat obiecțiunea că suprafața țevilor din schimbătorul de căldură ar fi prea mică pentru a asigura răcirea cantității mărite de gaze la 440°C, s-a propus montarea unei conducte de legătură între conducta principală de aer și conducta de gaze care leagă stratul *2* cu schimbătorul *S III* (fig. 3). Prin această conductă se va putea introduce în circuit aer rece care va răci gazul la temperatura dorită. Această metodă de răcire nu va fi folosită decît în cazul în care răcirea nu poate fi realizată cu ajutorul schimbătorului de căldură.

Repartizarea uniformă a gazelor pe toată suprafața straturilor *3* și *4*

La golirea masei de contact din soba s-a constatat că straturile *3*, *4* și *5* prezentau taluzări pe margini. Această anomalie s-a explicat prin aceea că circulația gazelor în zona acestor straturi nu este repartizată uniform pe toată secțiunea sobei. Din cauza plăcilor de

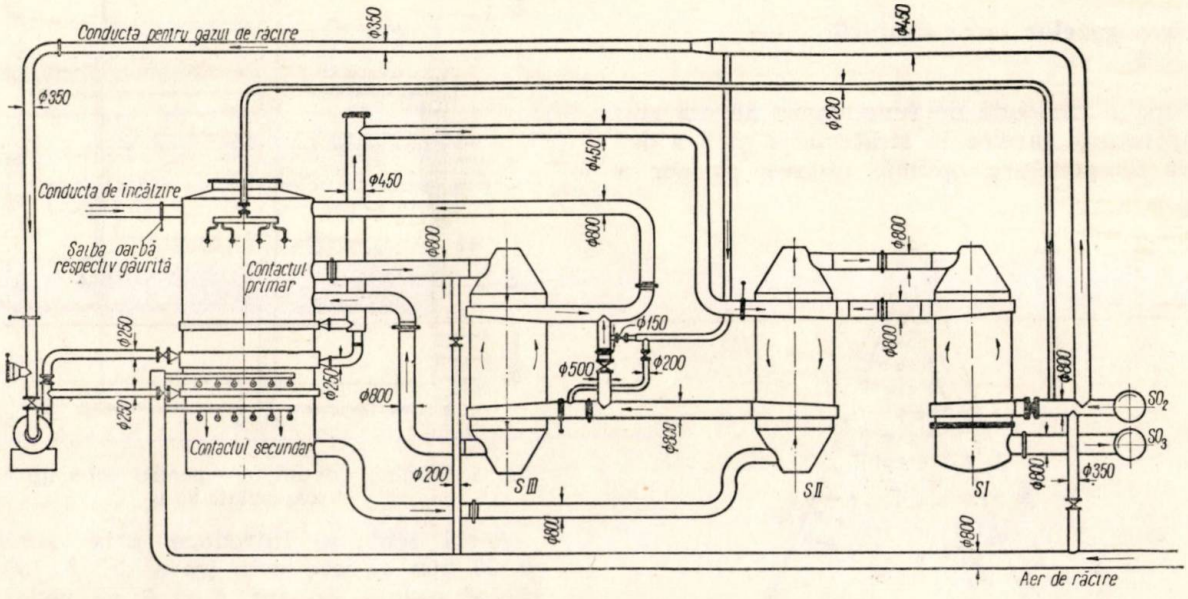


Fig. 3. Schema de conectare pentru soba de contact, capacitate 75 t.

Răcirea gazelor după stratul *3*

Gazele părăsesc stratul *2* cu o temperatură de 540—580°C și trebuie răcite pînă la 440—450°C înainte de intrarea în stratul *3*. În acest scop ele sînt dirijate într-un schimbător de căldură exterior (fig. 2, *S III*) pe care-l traversează în contracurent cu gazele proaspete care se duc la primul strat al sobei de contact, cărora le cedează o parte din căldură. Surplusul de căldură obținut după stratul *2* prin mărirea debitului de gaze servește deci la încălzirea surplusului de gaze care merg la soba de contact.

fontă puse pentru a dirija masa spre mantaua răcită a sobei, gazele — care au tendința de a trece pe drumul cel mai scurt — circulă pe margini, în zona periferică a sobei, unde masa s-a tasat și o parte din catalizator a trecut prin grătare. Formarea taluzărilor a creeat puncte de mai mică rezistență, ceea ce a accentuat circulația preferențială a gazelor.

Pentru eliminarea acestei deficiențe a fost propusă găurirea plăcilor de deviere din fontă care dirijează gazul spre manta. Dimensiunea găurilor a fost calculată astfel încît aproximativ 30—40% din gaze să treacă prin ele, circulînd prin secțiunea centrală a sobei, iar

60—70% să circule prin secţiunea periferică a sobei. Fig. 4 reprezintă o placă de deviere originală, iar fig. 5 o placă găurită.

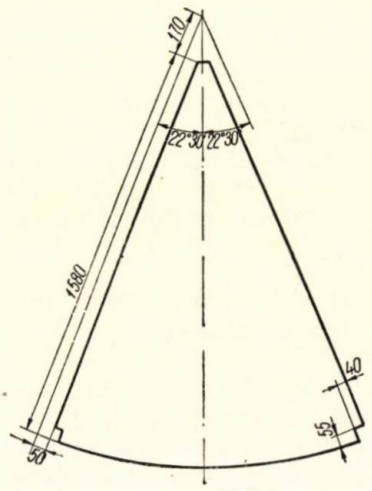


Fig. 4. Soba de contact, capacitate 50 t, placă de deviere

Răcirea gazelor între straturile *3*—*4* şi *4*—*5*

După o perioadă de funcţionare de doi ani, temperatura gazelor în straturile *4* şi *5* a depăşit temperatura optimă, răcirea cu aer a

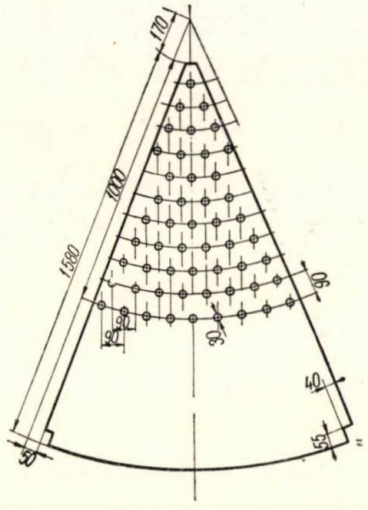


Fig. 5. Soba de contact, capacitate 75 t, placă de deviere

mantalei nemai fiind suficientă, în special în cazul gazelor cu o concentraţie mai mare decît 6% SO_2. Faptul se explică prin aceea că mantaua metalică neprotejată pe porţiunile răcite cu aer a fost puternic corodată şi acoperită cu straturi groase de ţunder, care au format un strat izolator. Întrucît repetarea acestui fenomen este posibilă, a fost propusă montarea a cîte unui fascicol de 6 ţevi de răcire între straturile *3*—*4* şi *4*—*5*. Aceste ţevi vor servi şi la răcirea gazelor care vor circula prin secţiunea centrală a sobei. Ţevile au diametrul de 100 mm şi traversează mantaua într-o singură parte, capătul din interiorul sobei fiind înfundat. Prin interiorul conductei de ϕ 100 mm se introduce o conductă de ϕ 50 mm.

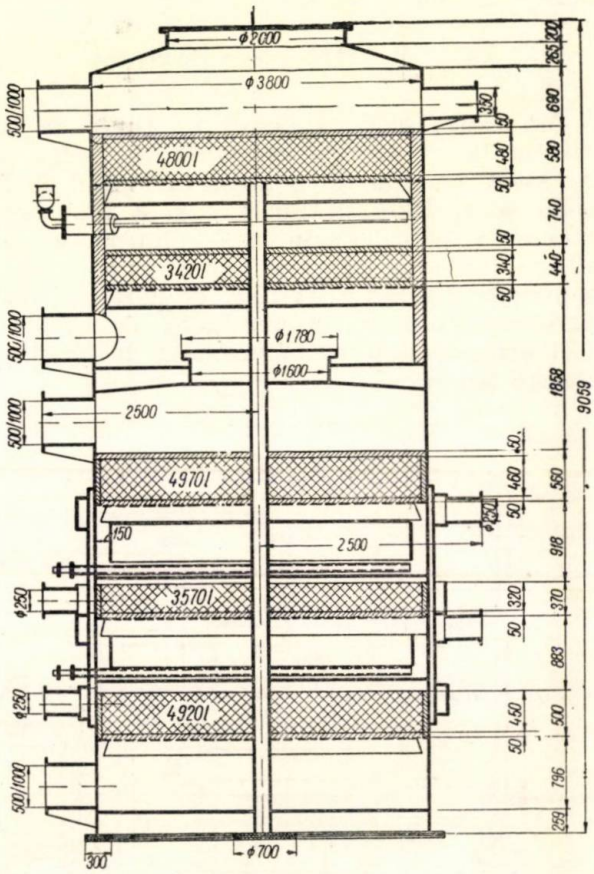


Fig. 6. Schema de umplere pentru soba de contact, capacitate 75 t.

Aerul rece se introduce prin ţeava de ϕ 50 mm şi iese prin ţeava de ϕ 100 mm, răcind gazele. În fig. 6 şi 7 se vede montajul acestor ţevi de răcire. Este recomandabil ca ele să fie confecţionate din oţel aliat (V2A) pentru a nu se coroda.

Repartizarea uniformă a gazelor pe toată suprafaţa stratului *5*

Conform proiectului, plăcile din fontă au fost montate sub stratul *5* la fel ca şi sub straturile *3* şi *4*, pentru a dirija gazele care au traversat stratul *5* spre mantaua sobei. Întrucît aceste gaze nu mai sînt răcite în sobă, dirijarea spre margine nu este justificată : ea provoacă circulaţia în zone preferenţiale. Pentru a elimina şi această deficienţă s-a propus să se renunţe la o parte din plăcile de fontă,

în loc de 8 plăci fiind montate numai 3, în dreptul gurii de evacuare a gazelor.

★

Studiul şi propunerile privind mărirea capacităţii sobelor de contact au fost prezentate forurilor competente care au aprobat experimentarea, odată cu aplicarea măsurilor de mărire a capacităţii şi la celelalte faze de fabricaţie a instalaţiei de acid sulfuric. Sobele de contact au fost modificate în martie—aprilie 1960. Rezultatele au fost bune. Tabela 6 cu-

— au fost obţinute constant randamente de 96—97%;

— producţia pe zi şi sobă a fost de 80 t acid sulfuric MH, capacitatea de producţie fiind deci sporită cu peste 50%.

Ulterior au fost realizate şi producţii mai mari, pînă la 90 t/zi şi sobă, respectîndu-se toţi parametrii.

În concluzie, prin încărcarea sobelor de contact cu masă suplimentară şi prin modifică-

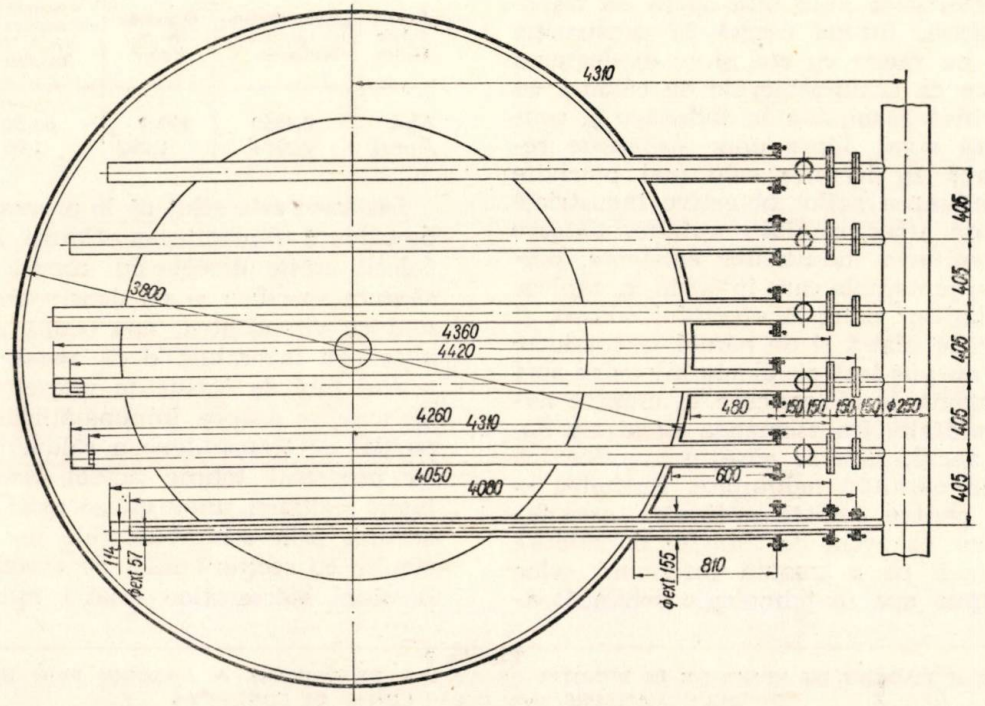


Fig. 7. Secţiune orizontală, soba de contact, capacitate 75 t.

prinde parametrii realizaţi după modificarea sobelor.

Se poate constata că:

— s-a lucrat cu gaze pînă la 7% SO_2 şi cu debit de peste 12 000 m^3/h şi sobă;

— au fost realizate temperaturile optime la fiecare strat;

rile aduse s-a ridicat capacitatea de producţie cu 60—70% şi s-au făcut economii de investiţii de mai multe milioane lei.

Procedeul folosit a fost aplicat mai tîrziu şi la sobele de contact de la Uzina de acid sulfuric din Năvodari, obţinîndu-se aceleaşi rezultate bune.

Tabela 6

Data	Debit de gaze, m^3/h	SO_2, %	Randament, %	Producţia, t H_2SO_4	Temperaturi, °C									
					Strat *1*		Strat *2*		Strat *3*		Strat *4*		Strat *5*	
					intrare	ieşire	intrare	ieşire	intrare	ieşire	intrare	ieşire	intrare	ieşire
6.IV.1960	11 800	5,1—6,97	94,4—96,8	80										
7.IV.1960	11 000	5,9—7,1	95,4—97,0	81										
10.IV.1960	12 500	5,6—6,2	96,3—97,3	76										
11.IV.1960	12 000	5,2—7,4	96,1—97,1	76										
25.IV.1960	12 500	4,6—6,2	96,7—97,6	65										
26.IV.1960	12 700	5,4—6,4	95,2—97,3	74	458	560	560	580	455	465	445	455	440	435
27.IV.1960	12 700	5,3—6,6	95,7—97,6	75										

FOLOSIREA AERULUI CA AGENT DE RĂCIRE LA CONDENSATOARELE DE ABUR ŞI LA RĂCITOARELE DE LICHIDE LA UZINELE „N. TECLU"

Ing. A. Stan

Agentul folosit pentru preluarea căldurii în instalaţiile de condensare a aburului, la centralele de forţă sau la condensări de vapori şi răciri de lichide în industria chimică, este apa. Deşi exploatarea ei este legată de o serie de greutăţi, apa s-a impus de la început ca agent de răcire datorită unora dintre proprietăţile ei fizice, caracteristice unui bun agent de transfer de căldură. Rutina creată în construcţia agregatelor cu răcire cu apă şi în exploatarea acestora face ca schimbătoarele de căldură cu apă să fie încă răspîndite în industrie şi considerate fără rival. Lipsa unor suficiente resurse de apă în locurile cele mai potrivite pentru amplasarea noilor obiective industriale sau existenţa unor cantităţi neîndestulătoare pentru dezvoltarea industriilor existente, precum şi deranjamentele care intervin în exploatarea instalaţiilor datorită efectului corosiv şi depunerilor de piatră şi de nămol în conducte şi agregate au pus însă problema înlocuirii apei cu un alt agent de răcire, care să elimine neajunsurile arătate. Un asemenea agent s-a dovedit a fi aerul, care se găseste în orice loc gratuit şi în cantităţi nelimitate. Puritatea sa îl face apt pentru această utilizare; caracteristicile fizice ca agent de transfer de căldură se găsesc însă pe o treaptă inferioară celor care au impus apa în tehnologia schimbătoarelor de căldură (tabela 1). Progresul tehnic realizat în construcţia agregatelor (ventilatoare cu helice, schimbătoare de căldură cu aripioare) permite totuşi ca printr-o îmbinare potrivită cu factorii dinamici şi de construcţie înlocuirea să fie înfăptuită în mod economic.

Tabela 1

INDICII FIZICI CARACTERISTICI PENTRU APĂ ŞI AER ÎN PROCESUL TRANSFERULUI DE CĂLDURĂ

Agentul de răcire	Conductibilitatea calorică α, kcal/m²/h. °C	Densitatea γ, kg/m³	Viscozitatea dinamică la 40, $\mu \cdot 10^6$ kg. s/m²	Căldura specifică 0–100°C Cm kcal/kg. °C
Apa	0,4850	999,9	66,50	0,999
Aerul	0,0204	1,293	1,95	0,230

Deoarece este ştiut că în procesul schimbului de căldură transmiterea căldurii α prin agentul folosit creşte direct cu conductibilitatea, cu căldura specifică şi cu densitatea şi scade numai cu viscozitatea, apa ocupă evident o poziţie mai favorabilă decît aerul. Dacă se ţine seamă însă de influenţa vitezei şi a secţiunii de curgere asupra îmbunătăţirii coeficientului parţial de transmitere a căldurii şi de faptul că progresul tehnic actual creează posibilitatea realizării unor viteze mari de curgere a aerului prin schimbătoarele de căldură construite cu secţiuni mici de trecere, care opun presiuni hidrostatice relativ mici de curgere (tabela 2) coeficienţii de transmitere a căldurii prin aer ajung să fie sensibil apropiaţi de coeficienţii transmiterii de căldură prin apă. În tabela 3 sînt date valorile lui α în funcţie

Tabela 2

VARIAŢIA CĂDERII DE PRESIUNE ÎN FUNCŢIE DE VITEZA DE TRECERE A AERULUI PRIN SECŢIUNI DE DIFERITE DIAMETRE, mm. C.A./m LINIAR DE CONDUCTĂ

T	d, mm	Viteza, m/s													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	20
273	40	0,09	0,3	0,7	1,1	1,7	2,3	3,1	4,1	5,1	6,3	8,5	11,2	13	22
	20	0,17	0,62	1,3	2,0	3,4	4,6	6,2	8,2	10	12	16,7	22	25,8	44,5
	10	0,42	1,5	3,2	5	8,4	11,1	15,1	14,8	24,5	30,5	40,8	54	63	109
	5	1,06	3,9	5,2	12,8	28,4	28,4	38,7	51	62,6	74,6	104	138	160	276

Tabela 3

VALOAREA LUI α ÎN FUNCŢIE DE VITEZA DE TRECERE A AERULUI PRIN SECŢIUNI DE DIFERITE DIAMETRE, kcal/m²/h.°C

d, m	T	Viteza, m/s													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	20
1	273	5,65	8,6	10,8	13	15	12	18,2	19,3	21	22,6	25	28	29,5	35
0,04		16,2	24,6	31	37	43	49	52	55	60	64,5	71,5	80	85	100
0,03		27,6	34	43	52	60	68	73	77	84	90	100	112	118	140
0,02		27	41	51,5	62	72	81	87	92	100	107	119	133	140	166
0 01		35,5	54	67	81	94	107	114	121	131	142	156	175	185	220
0,005		51	78	98	118	135	154	166	175	191	206	228	254	268	318

de viteză şi de secţiunea de scurgere a schimbătorului de căldură, calculate după expresia :

$$\alpha = 1{,}38 \sqrt[4]{T} \cdot fs \frac{w^{0{,}61}}{d^{0{,}39}}.$$

Dacă schimbătorul de căldură este confecţionat din ţevi prevăzute la exterior cu aripioare prin care să circule aerul de răcire, transmiterea căldurii va avea loc pe ambele feţe ale aripioarelor, iar valoarea coeficientului α poate fi apreciată la aproximativ de două ori valorile calculate în tabela 3. Astfel pot fi considerate pentru coeficientul de transmitere de căldură α valori practice de circa 638 kcal/m²/h.°C.

În cazul răcirii cu apă posibilităţile de lucru cu viteze mari sînt mult mai reduse din cauza rezistenţelor hidrostatice care se creează (tabela 4); folosirea secţiunilor mici nu este indicată din cauza obturărilor care se pot produce prin depuneri de piatră. Datorită şi conţinutului de săruri, secţiunile de trecere se pot obtura cu uşurinţă, fapt care are ca rezultat, pe de o parte, înrăutăţirea transferului de căldură prin mărirea rezistenţei de trecere a căldurii prin conductibilitate, iar pe de altă parte mărirea rezistenţei hidrostatice, ceea ce impune presiuni de pompare din ce în ce mai mari pentru realizarea curgerii în condiţii de debit constant, cu consum din ce în ce mai mare de energie.

Tabela 4
VARIAŢIA CĂDERII DE PRESIUNE ÎN FUNCŢIE DE VITEZA DE TRECERE A APEI PRIN SECŢIUNI DE DIFERITE DIAMETRE, m/m LINIAR

d, m	Variaţia vitezei, m/s			
	0,5	1,0	2	4
0,04	0,010	0,035	0,12	0,47
0,03	0,015	0,050	0,18	0,86
0,02	0,025	0,080	0,30	1,2
0,01	0,05	0,190	0,66	2,4

În consecinţă, cu toate caracteristicile fizice favorabile cu care este înzestrată apa, valorile care pot fi obţinute pentru transmiterea de căldură sînt cuprinse între limite restrînse (1100—5380 kcal/m²/h.°C (tabela 5) — valori destul de apropiate celor obţinute prin convecţie naturală.

Tabela 5
VALOAREA LUI α ÎN FUNCŢIE DE VITEZA DE TRECERE A APEI PRIN SECŢIUNI DE DIFERITE DIAMETRE, kcal/m²/h.°C

d, m	Viteza, m/s								
	0,5	0,6	0,8	1	1,5	2	2,5	3	4
0,1	1 110	1 320	1 650	2 030	2 850	3 660	4 460	5 300	6 100
0,04	1 530	1 810	2 260	2 780	3 900	5 000	6 100	7 300	8 350
0,03	1 580	1 880	2 360	2 900	4 100	5 250	6 400	7 600	8 700
0,02	1 630	1 940	2 420	2 980	4 200	5 380	6 550	7 800	9 000
0,01	1 780	2 100	2 620	3 240	4 550	5 850	7 100	8 500	9 800

Tabela 6
VARIAŢIA REZISTENŢEI HIDROSTATICE ÎN RAPORT CU OBTURAREA SECŢIUNII DE CURGERE PRIN ÎNCRUSTARE

Reducerea diametrului secţiunii, %	Creşterea rezistenţei hidrostatice, %	Reducerea diametrului secţiunii, %	Creşterea rezistenţei hidrostatice, %
0	0	40	1 290
10	169	50	3 200
20	306	60	9 760
30	595	70	41 100

Din compararea rezultatelor la care se poate ajunge prin aplicarea elementelor unei convecţii forţate reiese concluzia că efectele obţinute cresc într-un ritm cu mult mai favorabil în cazul răcirii cu aer decît al răcirii cu apă. Prin considerarea convecţiei naturale valoarea coeficientului transmiterii căldurii prin apă poate fi de peste 500 de ori mai mare decît a aerului; prin aplicarea convecţiei forţate pentru aer se creează posibilităţi care conduc la un grad de inferioritate de numai de 8,5 ori :

$$\frac{5\,380 \text{ kcal/m}^2\text{/h.°C}}{2 \times 318 \text{ kcal/m}^2\text{/h.°C}} = 8{,}5 \text{ ori.}$$

Compararea căldurii specifice a apei şi a aerului duce la concluzii dezavantajoase aerului; apa avînd căldura specifică de 4,3 ori mai mare, consumul de aer considerat la greutate va fi de 4,3 ori mai mare pentru acelaşi grad de încălzire. Acest dezavantaj poate fi micşorat prin faptul că aerul folosit la schimbătoarele de căldură poate lucra într-un domeniu mult mai larg de temperatură, mărginit fiind doar de temperatura de intrare şi de cea de ieşire la efectuarea transferului de căldură. La intrare, aerul atmosferic poate avea temperatura cuprinsă între — 15°C — + 35°C, în funcţie de anotimp, iar la ieşirea din schimbător ajunge pînă la + 85°C. Apa poate intra cu temperatura de + 4°C pînă la + 25°C, cînd este folosită direct din rîu, sau cu 25—35°C, cînd este reciclată prin turnuri de răcire; la ieşirea din schimbător ea are pînă la 50—60°C. Temperatura apei la ieşirea din schimbătorul de căldură este limitată de temperatura peste care sînt favorizate depunerile de piatră în instalaţie; totodată, la temperaturi ridicate ale apei, pierderile la turnul de răcire în timpul reciclării cresc, pricinuind cheltuieli suplimentare.

Această situaţie corectează în mare măsură dezavantajul pe care îl prezintă aerul faţă de apă prin cifra mai mică a căldurii specifice; raportul de comparaţie a debitului de aer la debitul de apă în schimbătorul de căldură poate fi corectat în favoarea aerului, reducîndu-se la 1,9 m³ aer pentru 1 kg de apă

$$\frac{V_{aer}}{\text{kg apă}} = \frac{\gamma_0}{\gamma'_0} \cdot \frac{Cm\,(t_1 - t_e)}{Cpm\,(t'_1 - t'_e)} = \frac{0.999 \cdot 1(55-26)}{1{,}293 \cdot 0{,}230(85-25)} =$$

$$= 1{,}9 \text{ m}^3 \text{ aer pentru 1 kg apă.}$$

Răcirea cu aer prezintă deci avantaje mai mari la condensarea vaporilor sau la răcirea lichidelor — fenomene care au loc în domenii peste anumite temperaturi.

Dacă se ţine seamă şi de coeficientul total de transmitere de căldură, k, prin schimbătorul de căldură — care condiţionează dimensionarea schimbătoarelor — concluzia care se impune prin calculul de exemplificare care urmează este că pentru condensarea aburului este justificată folosirea aerului ca agent de răcire.

În expresia coeficientului transmiterii totale de căldură :

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{d}{\alpha} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

se înlocuieşte α_1 cu valorile practic realizabile în condiţiile cele mai avantajoase — comparativ pentru răcirea cu aer şi pentru răcirea cu apă — din tabelele 3 şi 5, iar pentru α_2 de transmiterea căldurii, care poate avea loc pe partea de condensare, din expresia :

$$\alpha_2 = \frac{5\,800 + 23\,(t_{vapori} + t_{peretelui})}{\sqrt[4]{h\,(t_{vapori} - t_{peretelui})}}$$

De exemplu, pentru condensarea aburilor cu temperatura 120°C în schimbătoare verticale prevăzute cu ţevi (h = 1 m) în cazul răcirii cu aer cu temperatura medie considerată t_p = 65°C, α_2 = 4 700 kcal/m²/h°C ; pentru cazul răcirii cu apă, pentru t_p = 50°C, α_2 = 4 000 kcal/m²/h.°C. Efectul transmiterii totale de căldură, comparativ pentru aceşti doi agenţi de răcire, aerul şi apa, în exemplul dat, poate fi apreciat din calculul coeficientului k

$$k_1 = \frac{1}{\frac{1}{636} + \frac{0{,}005}{40} + \frac{1}{4\,700}} = 505 \text{ kcal/m}^2\text{/h} \cdot {}^\circ\text{C} \cdot \text{ pentru condensarea cu aer.}$$

$$k_2 = \frac{1}{\frac{1}{5\,380} + \frac{0{,}005}{40} + \frac{1}{4\,000}} = 1\,780 \text{ kcal/m}^2\text{/h} \cdot {}^\circ\text{C pentru condesarea cu apă.}$$

Este clar că, prin variaţia vitezelor de trecere a agentului de răcire — şi în special pentru aer, care poate circula cu viteze mari fără o creştere accentuată a scăderii de presiune — şi prin modificarea secţiunilor de scurgere prin construcţii corespunzătoare, raportul de mărime a transmiterii de căldură va fi de numai 3,6 ori mai mare la răcirea cu apă decît la răcirea cu aer corespunzătoare aceluiaşi proces.

Stabilirea raportului suprafeţelor de contact — care interesează din punct de vedere al construcţiei schimbătoarelor de căldură — odată stabilite valorile coeficientului total al transmiterii de căldură pentru cei doi agenţi de răcire (k) luaţi pentru comparaţie, se face cu ajutorul expresiei fluxului de căldură :

$$Q = KF\Delta_{tm}.$$

Valoarea căderii medii de temperatură — Δ_{tm} — faţă de temperaturile luate în exemplul dat, atît pentru abur cît şi pentru agentul de căldură folosit, considerînd că schimbul de căldură are loc în curent încrucişat, se calculează astfel :

— pentru aer, $\Delta_{tm} = \frac{120 - 25}{2} + \frac{100 - 85}{2} = 55°\text{C}$

— pentru apă, $\Delta_{tm} = \frac{120 - 26}{2} + \frac{100 - 55}{2} = 70°\text{C}$

Ca urmare, raportul de mărime al suprafeţelor revine la :

$$\frac{F_{aer}}{F_{apă}} = \frac{1\,780 \times 70°}{505 \times 55°} = 4{,}5.$$

Aceasta înseamnă că suprafaţa de contact la schimbătoarele de căldură este de 4,5 ori mai mare în cazul cînd se foloseşte aerul decît în cazul folosirii apei ca agent de răcire. Mărimea suprafeţei de contact fiind invers proporţională cu scăderea medie a temperaturii, impunînd temperaturi mai joase ale aerului la ieşirea din schimbător, suprafaţa de contact scade, însă debitul de aer necesar pentru realizarea aceluiaşi transfer de căldură va creşte ; acest debit este direct legat de consumul de energie pentru circularea agentului de răcire prin schimbătorul de căldură.

Din această legătură funcţională se desprind ca factori importanţi de comparare în primul rînd suprafaţa de contact în construcţia schimbătoarelor de căldură, care poate da indicaţii de mărime asupra investiţiei, şi în al doilea rînd debitul de circulaţie a agentului de răcire, respectiv consumul de energie în timpul exploatării instalaţiei.

În privinţa comparării consumului de energie, tehnica răcirii cu aer poate prezenta avantajul cel mai mare, întrucît aerul se găseşte în imediata apropiere a oricărei instalaţii de condensare sau de răcire, iar schimbătoarele de căldură corespunzătoare pot realiza — cu căderi mici de presiune hidrostatică, de numai 10—20 mm, la trecerea aerului de răcire — coeficienţi buni pentru transmiterea căldurii. Un ventilator de aer tip helice poate satisface, în condiţii de consum de curent avantajoase, necesarul de aer de răcire.

La schimbătoarele cu răcire cu apă, agentul de răcire trebuie transportat de la sursa de alimentare pînă la locul de folosire, de cele mai multe ori prin intermediul mai multor pompări : decantor, epurator, bazin de înălţime, turn de răcire, etc. Nivelul hidrostatic necesar pentru asigurarea unei bune alimentări a instalaţiei este în cazurile cele mai favorabile

de 20 m C.A. şi poate ajunge pînă la 90 m C.A. Nivelul hidrostatic total fiind în funcţie şi de distanţa dintre sursa de alimentare şi instalaţia deservită, cifrele arătate pot fi chiar depăşite.

Folosind expresia consumului de energie pentru transportul fluidelor :

$$\frac{VH}{1{,}36 \cdot 10^6} \cdot 3{,}7 \text{ kWh}$$

prin înlocuirile corespunzătoare pentru apă, respectiv pentru aer, reiese pentru calculul comparativ arătat că, prin răcire cu aer, consumul de curent în timpul exploatării schimbătorului de căldură poate fi cheltuit în proporţie de numai 42—95% din consumul corespunzător unei răciri cu acelaşi grad de eficacitate prin apă.

$$\frac{1{,}9 \text{ m}^3 \text{ aer} \times 20 \text{ mm}}{1 \text{ kg apă} \times 90 \text{ m}} 100 = 42\%$$

$$\frac{1{,}9 \text{ m}^3 \text{ aer} \times 10 \text{ mm}}{1 \text{ kg apă} \times 20 \text{ m}} 100 = 95\%.$$

Pentru obţinerea aceluiaşi efect în schimbătorul de căldură, debitul de aer necesar este aproximativ de 2 ori mai mare decît cel de apă ; uşurinţa cu care poate fi folosit însă aerul îl indică pentru rolul de agent de răcire ; pentru acelaşi proces debitul de aer necesar este mai mare, în schimb consumul de curent cheltuit pentru circulaţia aerului printre aripioarele schimbătorului de căldură este în proporţie de numai 42—95% din consumul necesar pentru realizarea aceluiaşi efect prin schimbătoarele răcite cu apă. Faptul că suprafaţa echivalentă necesară pentru transmiterea totală de căldură este de 4—5 ori mai mare decît la realizarea schimbului de căldură prin răcirea cu apă nu poate fi o piedică în dezvoltarea procedeelor de răcire cu aer, nici din punctul de vedere al tehnicii constructive şi nici din punct de vedere economic ; întrucît schimbătoarele sînt formate din ţevi cu aripioare a căror grosime este de 0,5—1 mm, nu se pot ridica probleme de tonaj prohibitiv.

Înlocuirea schimbătoarelor de căldură cu răcire cu apă prin schimbătoare de căldură cu răcire cu aer este justificată şi de întreţinerea greoaie a primelor, din cauza murdăriei şi a crustelor care se formează şi care pot înrăutăţi din ce în ce schimbul de căldură al instalaţiei pînă la scoaterea ei din funcţiune. În cazul răcirii cu aer, toate aceste neajunsuri nu există.

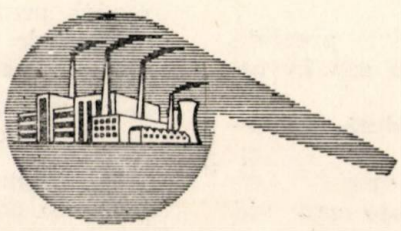
Calculele arătate dau indicii asupra noii direcţii de urmat în tehnologia schimbătoarelor de căldură, în vederea unei exploatări cît mai economice a agregatelor. Prin folosirea aerului ca agent de răcire pot fi realizate, faţă de folosirea apei, economii de curent între 0,1—0,5 kWh pe 100 000 kcal, în funcţie de condiţiile locale de exploatare, precum şi anularea unor investiţii costisitoare, printre care bazinele de decantare şi turnurile de răcire.

Problema folosirii aerului ca agent de răcire este de mare actualitate. Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn prevăd ca locurile de amplasare pentru dezvoltarea industriei să fie alese nu numai în funcţie de criteriile impuse de condiţiile naturale favorabile ale regiunilor, ci şi de criteriul ridicării regiunilor mai puţin dezvoltate din punct de vedere industrial. Lipsa unor resurse de alimentare cu apă industrială în condiţiile cele mai avantajoase îşi găseşte rezolvarea prin tehnologia răcirii cu aer. Aceasta poate fi aplicată, în condiţii economice, la cele mai diferite operaţiuni din industria chimică şi din industria termoenergetică.

La uzinele „N. Teclu“ se experimentează condensarea aburului prin radiatoare cu aer pentru reciclarea acestuia sub formă de apă de răcire la maşinile tambur pentru producerea negrului de fum activ de contact.

BIBLIOGRAFIE

1. Kasatohin G. A., Procese şi aparate principale în tehnologia chimică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956.
2. Schack A., Der industrielle Wärmeübergang, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf, 1940.



UNELE ASPECTE ALE POLICONDENSĂRII INTERFACIALE

L. Alexandru, L. Dascălu şi I. Cristescu

Metoda de sinteză a polimerilor prin policondensare interfacială constituie un procedeu modern, deosebit de important în chimia compuşilor macromoleculari. Atît semnificaţia teoretică, cît şi consecinţele ei practice au trezit un interes deosebit faţă de această metodă.

Poliamidele, poliesterii şi alte policondensate — care ocupă un loc important în producţia polimerilor sintetici — se sintetizează prin policondensare în topitură, în condiţiile reproducerii unei reacţii organice reversibile, care are loc la temperaturi ridicate (200—285°C), presiune ridicată sau vid înaintat, în atmosferă de gaz inert şi durează de la 4—24 ore. Sinteza policondensatelor în sistemele omogene ale topiturilor se efectuează deci în condiţii tehnologice complexe, care necesită şi o aparatură specială. Aceste dificultăţi sînt înlăturate prin noua metodă de sinteză a polimerilor pe calea policondensării interfaciale.

Principiul metodei policondensării interfaciale constă în aplicarea reacţiei Schotten-Baumman în condiţiile dirijării difuziei a două substanţe reactive bifuncţionale dizolvate în doi solvenţi nemiscibili, care formează un sistem lichid heterogen.

Procesul propriu-zis al policondensării este ireversibil în aceste condiţii şi are loc la interfaţa celor două faze ale sistemului lichid heterogen spre care difuzează cei doi componenţi bifuncţionali, la presiune atmosferică şi temperatură normală. Prin alegerea solvenţilor şi folosirea unor concentraţii adecvate ale componenţilor bifuncţionali, viteza de difuzie şi deci procesul policondensării poate fi condus astfel încît să se obţină polimeri cu greutăţile moleculare dorite.

Comparînd metodele policondensării prin topitură cu metodele policondensării interfaciale se constată deosebiri fundamentale. În primul caz, are loc o reacţie reversibilă de echilibru, în condiţii deosebite de timp, temperatură şi presiune, cu cantităţi stoechiometrice de reactanţi şi practic în absenţa totală a oxigenului. În cazul al doilea, reacţia este ireversibilă şi instantanee ; ea are loc la interfaţa a două lichide nemiscibile, la temperatura camerei, presiune normală şi în prezenţa oxigenului.

Metoda policondensării interfaciale prezintă deci următoarele avantaje faţă de cea în topitură :

1. Durata reacţiei este mult redusă, de ordinul minutelor.
2. Nu necesită temperaturi ridicate.
3. Nu necesită presiuni ridicate sau vid înaintat.
4. Aparatura este simplificată.
5. Nu necesită o puritate prea înaintată a reactanţilor.
6. Nu necesită asigurarea unui raport molar riguros între reactanţi.
7. Pot fi sintetizaţi polimeri noi, cu temperaturi de topire mai mari de 300°C, care nu pot fi obţinuţi în condiţiile policondensării în topitură datorită temperaturilor ridicate la care monomerii se descompun.

Unele probleme de tehnologie sînt insuficient clarificate şi, în stadiul actual al cunoştinţelor, pot fi considerate ca dezavantaje ale procedeului policondensării interfaciale faţă de cel al policondensării în topitură. În acest sens, trebuie menţionate :

1. Necesitatea utilizării diclorurilor acizilor bibazici în locul acizilor sau al esterilor acestora. Tehnologia preparării clorurilor acizilor bibazici este mai puţin cunoscută şi chiar variantele cele mai moderne sînt pentru moment mai puţin economice decît variantele de sinteză a acizilor sau esterilor. Se poate afirma chiar că prepararea economică a clorurilor acizilor bibazici condiţionează răspîndirea aplicării industriale a procedeului policondensării interfaciale.
2. Manipularea tehnologică a unor cantităţi importante de solvenţi.
3. Polimerul se obţine sub formă de praf foarte fin şi în vederea topirii sale pentru filare sau etirare se impune utilizarea unor maşini de prelucrare de construcţie complexă sau includerea unor faze intermediare de transformare a polimerului tras în benzi pentru granulare.

Luînd în considerare atît avantajele cît şi dezavantajele, se poate conchide că sinteza policondensatelor prin procedeul policondensării interfaciale are mari perspective, atît teoretice, cît şi practice.

Primele lucrări asupra policondensării interfaciale, cu caracter foarte general, au apărut în a doua jumătate a anului 1958[1]. La începutul anului 1959, autorii şi-au propus aplicarea acestei noi metode la sinteza polimerilor filabili. Pentru aceasta a fost necesară, în prima etapă, cunoaşterea mecanismului policondensării interfaciale. A fost ales ca model pentru studiu sistemul poliureidelor, plecînd de la hexametilendiamină şi fosgen, conform reacţiei

$$(n+1)\ H_2N{-}R{-}NH_2 + n COCl_2 \rightarrow H_2N{-}R{-}NH{-}(CONH{-}R{-})_nNH_2 + 2n\ HCl$$

Mecanismul policondensării interfaciale la obţinerea poliureidelor a fost stabilit prin determinarea influenţei următorilor parametri

asupra greutății moleculare și a randamentului în polimeri: durata și temperatura de reacție, raportul molar al reactanților, excesul de hidroxid de sodiu, concentrația soluțiilor de monomeri, natura solventului organic și viteza de agitare.

Pentru realizarea reacției, faza organică — formată dintr-o soluție de fosgen în tetraclorură de carbon — a fost turnată peste o soluție alcalină de hexametilendiamină în apă, sub agitare puternică. Reacția de policondensare a avut loc în cîteva minute, cu o degajare puternică de căldură. A fost determinată exoterma reacției.

Polimerul, obținut sub formă de praf alb, a fost filtrat, uscat și caracterizat prin viscozitate intrinsecă, solubilitate, punct de topire și randament.

S-a constatat că, în cazul policondensării prin metoda interfacială, timpul nu are practic nici o influență asupra greutății moleculare și a randamentului, reacția fiind instantanee. Spre deosebire de policondensarea în topitură, în cazul policondensării interfaciale curba variației greutății moleculare în funcție de timp poate fi reprezentată ca o dreaptă (fig. 1).

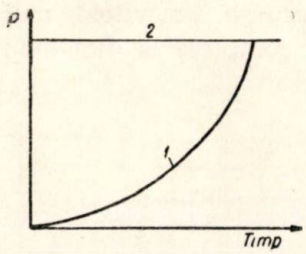


Fig. 1:
1 — curba principială a variației $\overline{P}$ în timp în cazul policondensării în topitură; *2* — curba principială a variației $\overline{P}$ în timp în cazul policondensării interfaciale.

În urma încercărilor făcute s-a stabilit că greutatea moleculară a polimerului, exprimată prin viscozitatea intrinsecă, și randamentul variază în funcție de temperatură, concentrația soluțiilor de monomer, viteza de agitare și natura solventului organic.

Fig. 2 reprezintă variația randamentului și a viscozității intrinsece în funcție de tempe-

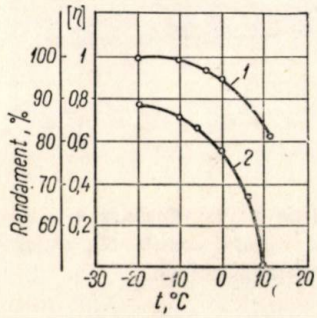


Fig. 2:
1 — variația randamentului în funcție de temperatură; *2* — variația viscozității în funcție de temperatură.

ratură, iar fig. 3 în funcție de concentrația soluției de monomer.

Viteza de agitare exercită o influență deosebită asupra creșterii temperaturii în timpul policondensării, deci asupra vitezei de reacție.

În fig. 4 se arată variația creșterii temperaturii în funcție de timp la policondensarea hexametilendiaminei cu fosgenul, pentru trei viteze de agitare diferite: 800 rot/min, 1 200

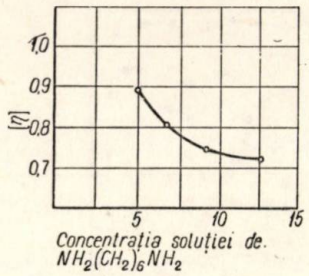


Fig. 3. Variația viscozității în funcție de concentrația soluției de hexametilendiamină.

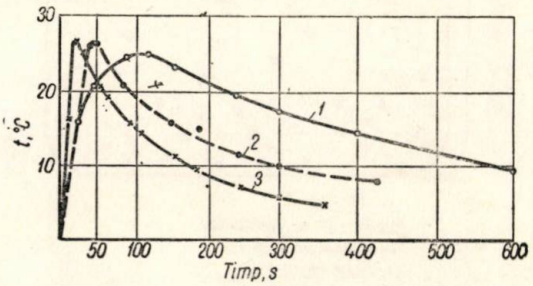


Fig. 4. Variația temperaturii în funcție de timp pentru diverse viteze de agitare:
1 — viteza de agitare 800 rot/min; *2* — viteza de agitare 1 200 rot/min; *3* — viteza de agitare 1 500 rot/min.

rot/min și 1 500 rot/min, ceea ce demonstrează rolul important al fenomenului de difuzie în această reacție.

Studiul efectuat, parțial comunicat într-o lucrare anterioară [2], a condus la presupunerea că mecanismul obținerii poliureidelor pe calea policondensării interfaciale este următorul:

— în stratul interfacial al celor doi solvenți nemiscibili, cu precădere în stratul interfacial al fazei organice (fig. 5), se întîlnesc cei doi monomeri: hexametilendiamina și fosgenul. Polimerul se formează datorită atît reacției de policondensare, care decurge cu viteze foarte mari, cît și creșterii probabilității că diamina va reacționa mai curînd cu lanțul macromolecular în creștere, decît cu o moleculă nouă de fosgen.

Rolul suprafeței interfaciale este de a difuza în mod treptat moleculele de diamină spre stratul interfacial din faza organică, unde întîlnesc moleculele de fosgen. Cantitatea de diamină difuzată spre solventul organic este aceea care determină viteza de reacție și depinde de natura solventului, de concentrația soluțiilor, de temperatură și de viteza de agitare. Acidul clorhidric rezultat este neutralizat de hidroxidul de sodiu din soluția de diamină.

Mecanismul policondensării interfaciale expus a fost, de asemenea, demonstrat și prin

separarea unor picături îmbrăcate în pelicule foarte fine de polimer. Prin agitare puternică,

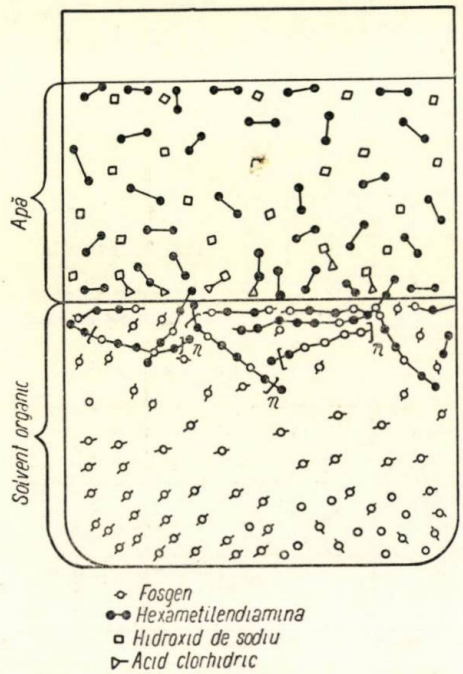


Fig. 5. Policondensarea interfacială a poliureidelor.

aceste pelicule de polimer se rup şi suprafaţa de polimerizare se reface.

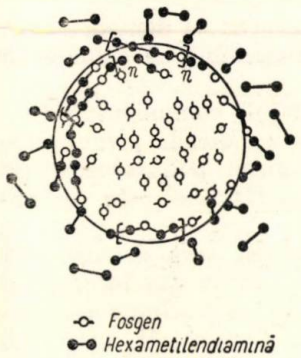


Fig. 6. Policondensarea interfacială a poliureidelor.

În concluzie, prin alegerea convenabilă a solventului şi prin folosirea unor anumite concentraţii ale soluţiilor de monomeri în solvenţi nemiscibili, reacţia de policondensare poate fi condusă astfel încît să fie obţinuţi polimeri cu greutatea moleculară dorită, în condiţii simple de lucru.

Policondensarea interfacială este de fapt aplicarea practică a bine cunoscutei reacţii organice a lui Schotten-Baumman, în condiţii fizico-chimice avantajoase sintezei polimerilor. Posibilitatea concretă de aplicare a acestei reacţii la policondensarea interfacială este condiţionată, în mare măsură, de cinetica reacţiei elementare dintre diclorura acidului şi cea de-a doua componentă a sistemului; cu alte cuvinte, ea este legată de reactivitatea, de mobilitatea atomului de hidrogen din grupa funcţională a componentului care trebuie să reacţioneze cu diclorura acidului.

Pentru a demonstra această ipoteză plauzibilă a fost studiată reacţia Schotten-Baumman pentru diclorura acidului tereftalic cu amine, alcooli şi tioalcooli.

Fig. 7 reprezintă exotermele reacţiei de policondensare interfacială a diclorurii acidului tereftalic cu etilendiamină, etilenglicol şi etilenditiol, realizată în condiţii de acelaşi raport molar, un mol diclorură pentru un mol diamină, glicol sau ditiol şi plecînd de la aceeaşi temperatură iniţială de 2,5°C.

Tabela 1

Nr. crt.	Reactanţi 1	Reactanţi 2	Grad de avansare a reacţiei după 15 min, % molare
1	Diclorură tereftalică	Etilendiamină	85
2	Diclorură tereftalică	Etilenditiol	73
3	Diclorură tereftalică	Etilenglicol	65

Din fig. 7 şi din tabela 1 rezultă că policondensarea interfacială decurge cu viteză mai mare şi în condiţii mai complete la diamine;

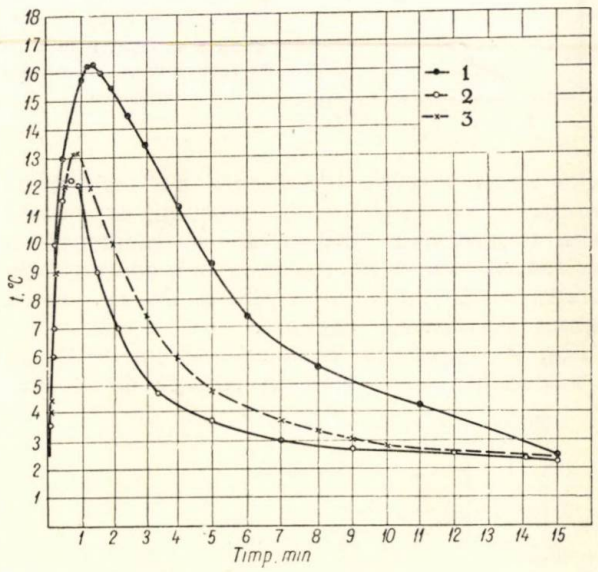


Fig. 7. Exotermele reacţiei de policondensare a diclorurii acidului tereftalic cu etilendiamină (1), etilenditiol (2) şi etilenglicol (3).

acestora le urmează ditiolii, şi în cele din urmă glicolii.

Trasînd exotermele reacţiei de condensare pentru substanţele monofuncţionale — clorura de benzoil cu etilamină, clorura de benzoil cu

etilmercaptan şi clorura de benzoil cu alcool etilic — (fig. 8), în condiţiile reacţiei Schotten-Baumman se observă aceeaşi ordine

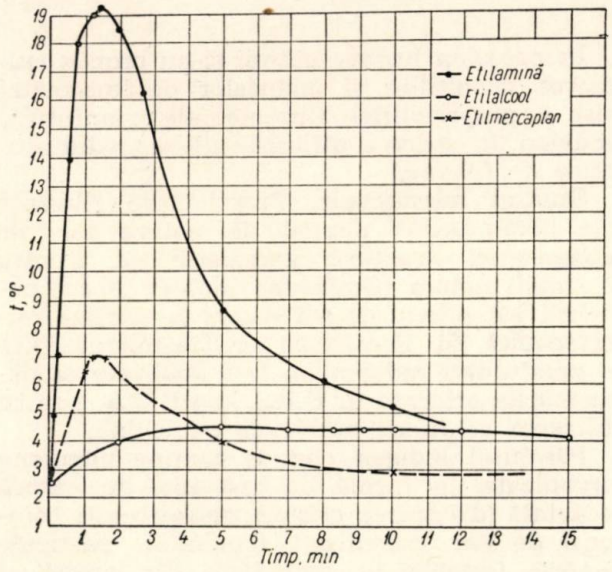


Fig. 8. Exotermele reacţiei de condensare a clorurii de benzoil cu etilamină, etilmercaptan, etilalcool.

de creştere a exotermelor ca şi în cazul substanţelor bifuncţionale. Secvenţa reactivităţii la diferite funcţiuni chimice în reacţia de policondensare interfacială corespunde cu secvenţa reactivităţii aceloraşi funcţiuni în reacţia Schotten-Baumman.

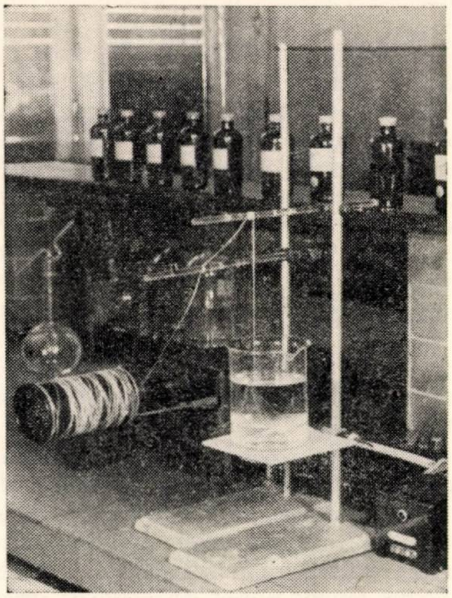
Această creştere a permis găsirea explicaţiei dificultăţilor întîmpinate la sinteza prin policondensare interfacială a poliesterilor de tipul polietilentereftalatului, polimeri de o deosebită importanţă în industria fibrelor sintetice.

Este de presupus că aceste dificultăţi sînt legate de reactivitatea redusă a funcţiunii alcoolice a etilenglicolului în reacţia Schotten-Baumman. Considerarea acestui fapt va permite în viitor obţinerea polietilentereftalatului prin policondensare interfacială.

În concluzie, în aprecierea posibilităţii aplicării procedeului policondensării interfaciale la un sistem concret de reacţie trebuie pornit de la cunoaşterea comportării componenţilor în reacţia Schotten-Baumman.

Policondensarea interfacială prezintă interes practic deosebit mai ales pentru sinteza polimerilor filabili, datorită posibilităţii de a fila polimerul direct din sistemul de reacţie (fig. 9).

Fig. 9 reprezintă o instalaţie de laborator pentru policondensare interfacială sincronizată cu sistemul de filare, folosită pentru polihexametilentereftalamidă.



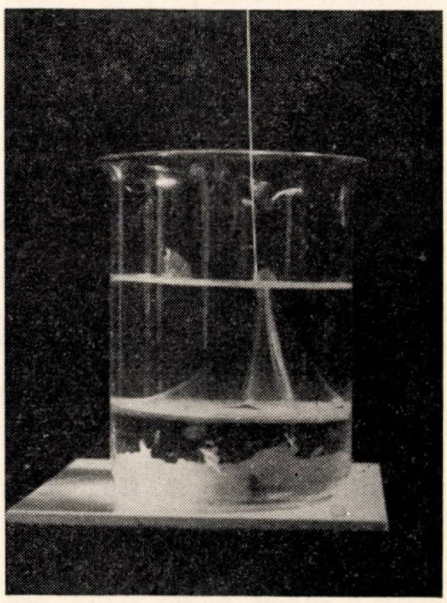


Fig. 9.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Chemical and Engineering News, 15 sept. 1958, p. 52.
2. Alexandru L. şi Dascălu L.: Mejdunarodnîi Simpozion po Macromoleculearnoi Himii, Secţia I, 1959, p. 245.

STUDIUL ÎMBUNĂTĂȚIRII PROPRIETĂȚILOR FILTRANTE ALE PĂMÎNTULUI INDIGEN UTILIZAT LA FILTRAREA SOLUȚIILOR NATIVE DE PENICILINĂ

T. Săveanu, I. Ibănescu, R. Tudose, Al. Toncu, G. Constantinescu și I. Pralea

Pentru mărirea vitezei de filtrare, respectiv pentru reducerea timpului de filtrare, în tehnica filtrării suspensiilor cu precipitat compresibil se adaugă în suspensii materiale auxiliare pulverulente sau fibroase. Acțiunea acestora constă în crearea de straturi afînate cu pori mari, practic necompresibile și permeabile pentru filtrat [1,2]. Literatura indică următoarele materiale auxiliare de filtrare: infuzori, diatomee, fibre de azbest, rumeguș, cărbune activ, celuloză etc. [3,4]. Proporția în care se adaugă aceste materiale nu depășește în mod obișnuit cîteva procente sau chiar cîteva părți la mie.

Procesul de fabricare a penicilinei necesită, pe lîngă alte multiple operații, și cîteva filtrări. Se impune ca unele dintre acestea să fie efectuate într-un timp cît mai scurt, pentru ca pierderile prin dezactivare să fie micșorate. Din acest punct de vedere, unele operații de filtrare decurg în condiții nesatisfăcătoare. Soluția nativă de penicilină mai conține după îndepărtarea miceliului la filtrul tobă albumine care trebuie îndepărtate din cauza acțiunii pirogene pe care o imprimă penicilinei. Pentru ca aceste albumine să poată fi îndepărtate, ele sînt în primul rînd coagulate sub formă de flocoane foarte compresibile. Industrial, coagularea se face chimic, termic sau printr-o metodă combinată. După coagulare urmează filtrarea pe un filtru presă. Pentru îmbunătățirea operației de filtrare a fost încercată adăugarea unui pămînt indigen ca material ajutător de filtrare. Rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare; din cauza acțiunii de colmatare a pînzei de către acest pămînt, timpul de filtrare a crescut foarte mult.

În prezent, filtrarea se face direct prin pînză, obținîndu-se un filtrat foarte tulbure — în special în prima perioadă; durata de filtrare a rămas încă mare. Procesul decurge la început cu o viteză foarte mare, care scade apoi mult datorită înfundării aproape complete a porilor pînzei de filtrare cu albuminele din soluție. Viteza de filtrare a fost redusă în aceste condiții pînă la valori de 0,08 m^3/m^2h.

O filtrare este considerată bună atunci cînd:

— filtratul rezultat este limpede;

— timpul de filtrare este cît mai scurt;

— precipitatul conține cantități minime de lichid;

— consumul de energie, manoperă și întreținere este cît mai redus;

— pînza de filtrare se curăță ușor.

În prezenta lucrare autorii și-au propus studierea condițiilor și metodelor de îmbunătățire a proprietăților filtrante ale pămîntului indigen, în vederea utilizării lui ca mediu ajutător de filtrare.

Studiul microscopic. Proprietățile filtrante ale pămînturilor depind de natura lor, de compoziție, structură, granulație etc. Pentru a stabili natura pămîntului indigen și componenții săi principali s-a recurs la analiza microscopică [5]. Paralel cu analiza microscopică a pămîntului indigen au fost analizate și pămînturile utilizate în U.R.S.S. și S.U.A. pentru filtrarea soluțiilor native de penicilină.

Pămîntul indigen (fig. 1) conține elemente organizate, în formă de bastoane, de natură vegetală (diatomee), cristale transparente, compuși de fier cristalizați (limonită), particule amorfe formate în majoritate din argilă și urme de carbonați. Elementul dominant este

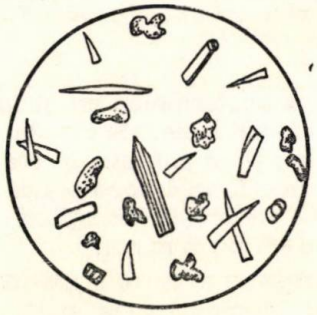


Fig. 1.

argila. Pămîntul utilizat în U.R.S.S. (fig. 2) conține mai multe elemente organizate, de natură mixtă (vegetală și animală); pămîntul din S.U.A. (fig. 3) este format aproape exclusiv din elemente organizate, de natură animală, fiind complet lipsit de argilă.

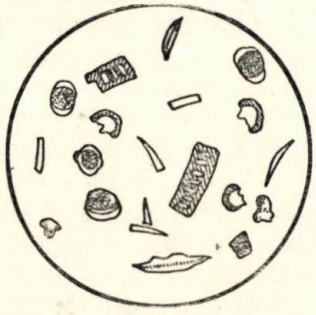


Fig. 2.

Este cunoscut faptul că argila formează straturi impermeabile. Conținutul ridicat în argilă al pămîntului indigen explică creșterea

considerabilă a timpului de filtrare prin formarea unei suspensii coloidale care dă pe pînza de filtrare un strat argilos impermeabil.

Fig. 3.

De altfel, din această cauză, pămîntul natural nu poate fi folosit ca mediu ajutător de filtrare.

Îmbunătăţirea proprietăţilor filtrante impune sau îndepărtarea argilei printr-un procedeu oarecare, sau transformarea ei într-un compus care să formeze straturi permeabile.

Modul de lucru. Rezultate. Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor filtrante ale pămîntului a fost încercată îndepărtarea argilei prin spălare şi antrenare cu apă. Argila formează cu apa suspensii coloidale care, spre deosebire de ceilalţi componenţi, care sedimentează uşor, rămîn în suspensie sau se depun foarte greu. Această proprietate a fost folosită pentru îndepărtarea argilei. Pămîntului natural i s-a adăugat apă şi a fost agitat; după un scurt timp de repaos, suspensia apoasă de argilă a fost îndepărtată. Operaţia a fost repetată pînă la obţinerea unui lichid limpede. Pămîntul rezultat, în stare uscată, are un aspect nisipos, nu are tendinţă de aglomerare şi conţine mai multe elemente colorate. La analiza microscopică a acestui pămînt se constată o îmbogăţire în elemente organizate şi în particule cristalizate şi lipsa particulelor de argilă. Încercările de filtrare făcute cu pămîntul îmbunătăţit prin această metodă au dat rezultate cu mult superioare în comparaţie cu pămîntul natural. Se constată (fig. 4) o scădere apreciabilă a timpului de filtrare. Metoda are însă marele dezavantaj că prin spălare se pierde 78—80% din pămînt. De aceea, posibilitatea de aplicare a acestei metode trebuie confirmată de la caz la caz prin analize economice.

Îmbunătăţirea proprietăţilor filtrante ale pămîntului a fost încercată şi prin calcinare. Procedeul este bazat pe faptul că argila — principalul component al pămîntului — este transformată prin calcinare într-un silicat de aluminiu anhidru [3]; acesta se prezintă sub forma unui produs dur, care nu mai formează în apă suspensii coloidale.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de calcinare, care dau viteza de filtrare maximă, au fost calcinate pămînturi de granulaţie diferită, la diverse temperaturi, cu diverşi timpi de calcinare. Au fost sortate patru categorii de pămînt, de granulaţii diferite: 0,20—0,15, 0,15—0,12, 0,12—0,10 şi 0,10—0,7 mm. Calcinarea s-a făcut pentru fiecare granulaţie la temperaturile de 700, 800, 900 şi 1 000°C [3,6] şi la durate de calcinare de 1, 2 şi 3 ore. Prin calcinare, pămîntul capătă o culoare roşiatică, mai deschisă la temperaturi mai mici, se aglomerează în bulgări care se sfărîmă foarte uşor, iar cu apa nu mai formează suspensii coloidale. La temperatura de 1 000°C pămîntul a început să se vitrifieze, transformîndu-se într-o masă amorfă, cu densitate foarte mare. Pierderile prin calcinare sînt de 14%. Cu pămîntul calcinat s-au făcut încercări pe un filtru nuce la un vid de 113 mm col. Hg.

Instalaţia (fig. 4) se compune dintr-un filtru cu diametrul de 50 mm, prevăzut cu pînză tip petrol, un vas cu agitator pentru suspensie, un vas gradat pentru colectarea filtratului, un manostat pentru menţinerea constantă a vidului, un manometru cu mercur şi o pompă de vid.

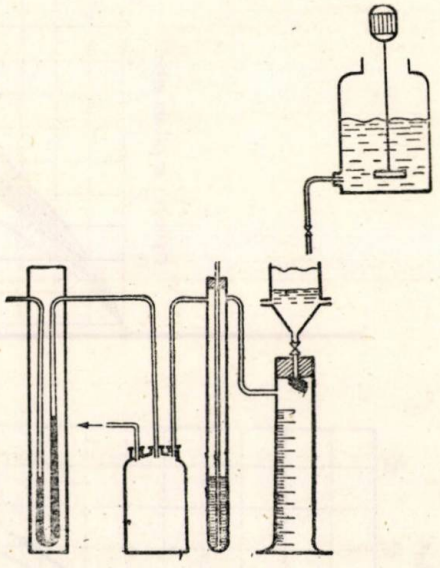


Fig. 4. Schema instalaţiei.

Primele încercări au fost efectuate cu suspensii apoase de pămînt calcinat şi necalcinat, de concentraţie 0,3%. Rezultatele obţinute sînt reprezentate în fig. 5, 6, 7 şi 8, pentru temperaturile de 700, 800, 900 şi 1 000°C. Timpul de filtrare pentru o anumită capacitate specifică variază funcţie de granulaţie, timp de calcinare şi temperatură de calcinare. Fig. 9 reprezintă rezultatele cele mai bune obţinute cu pămînt indigen calcinat, cu pămînt îmbunătăţit prin spălare, cu pămînt necalcinat şi cu cele două sorturi de pămînt din U.R.S.S. şi S.U.A. Rezultă că viteza de filtrare creşte

foarte mult la pământul indigen îmbunătățit, și în special la cel calcinat, în comparație cu pământul indigen necalcinat. De asemenea, se

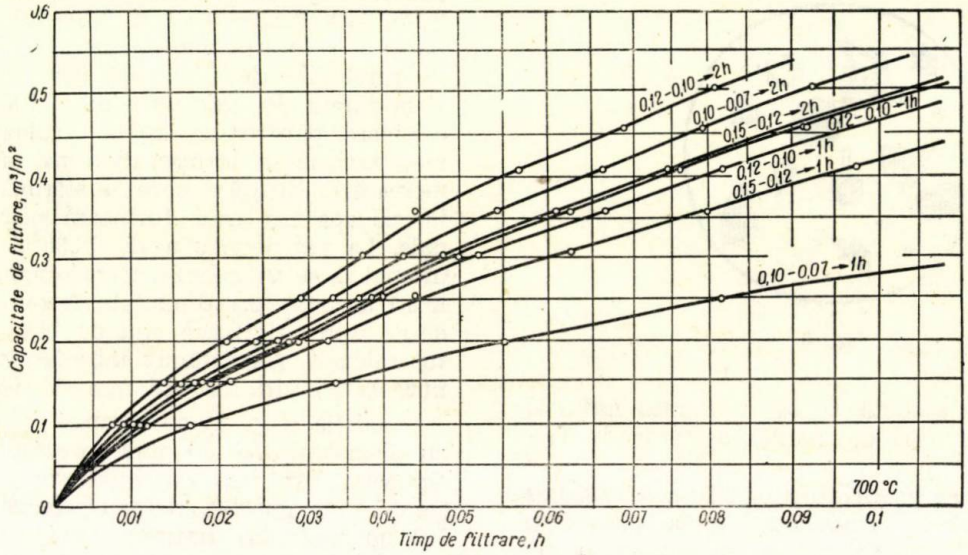


Fig. 5.

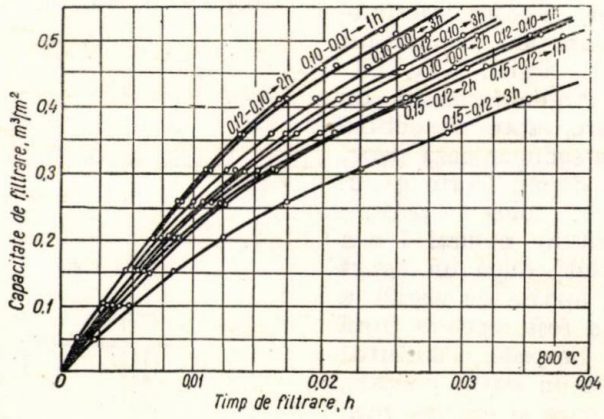


Fig. 6.

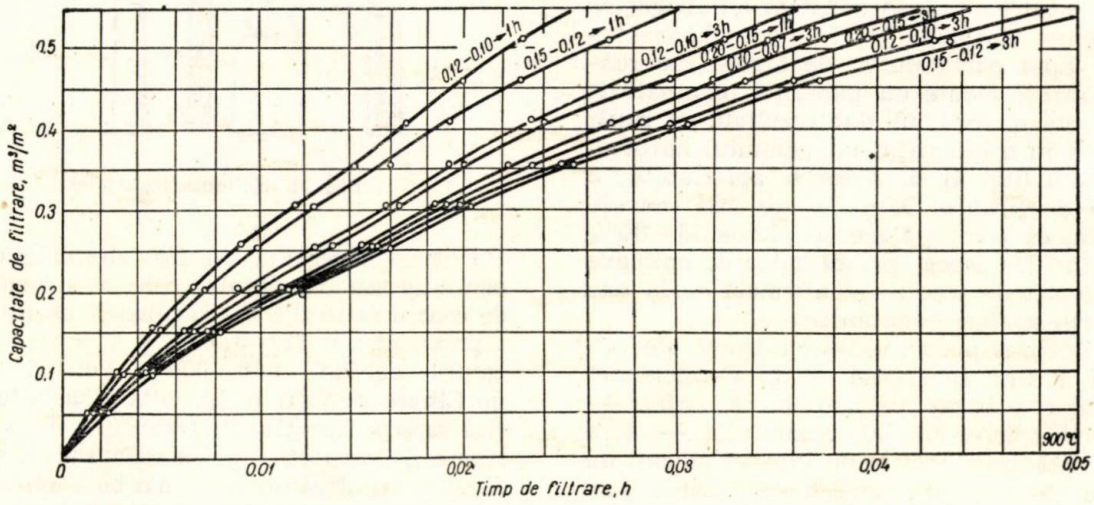


Fig. 7.

constată o creștere importantă și față de pământurile străine cu proprietăți filtrante foarte bune. Durata de filtrare la pământul indigen calcinat scade de circa 18 ori față de cel necalcinat, și de 9 ori, respectiv de 3 ori, față de cele străine.

Pentru a stabili condițiile optime de calcinare și granulația optimă, au fost întocmite graficele din fig. 10, 11 și 12, pentru capaci-

tatea specifică de filtrare de 0,5 m^3/m^2. Fig. 10 reprezintă variaţia timpului de filtrare funcţie de temperatura de calcinare, pentru diferite granulaţii şi timpi de calcinare.

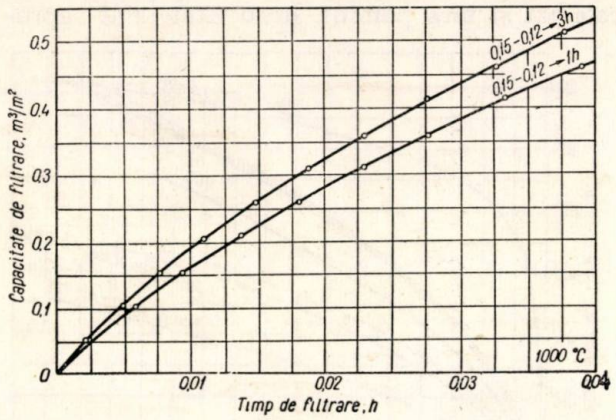


Fig. 8.

Temperatura optimă de calcinare este deci cuprinsă între 800 şi 900°C. La temperaturi mai mici de 800°C şi mai mari de 900°C, timpul de filtrare creşte mult. Tot din figură rezultă că granulaţiile mai mici au o temperatură optimă de calcinare mai apropiată de 800°C, iar cele mai mari, mai apropiată de 900 sau chiar peste 900°C.

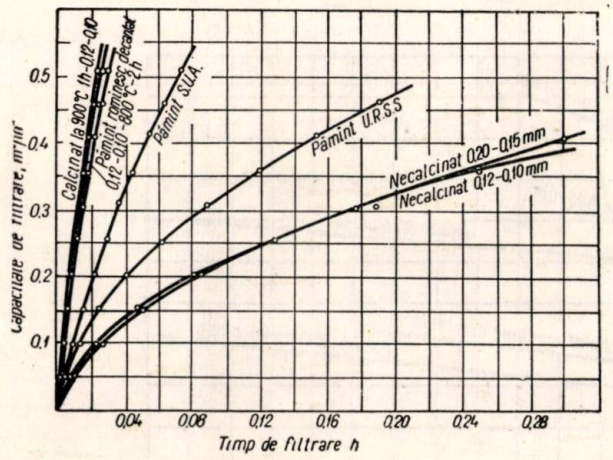


Fig. 9.

Variaţia timpului de filtrare funcţie de granulaţie este reprezentată în fig. 11. Rezultă că granulaţia optimă este 0,10—0,12 mm. În practică se poate lucra cu un interval de granulaţie de 0,07—0,20 mm.

Fig. 12 indică variaţia timpului de filtrare funcţie de durata calcinării. Se poate vedea că durata optimă de calcinare este în medie de două ore; pe măsura creşterii temperaturii, durata optimă tinde să scadă.

În urma concluziilor asupra condiţiilor optime de prelucrare a pământului indigen au fost continuate experienţele cu soluţie nativă de penicilină. În acest scop, a fost sortată o fracţiune de pământ cu granulaţia 0,20—0,07 mm care a fost calcinată timp de două ore la temperatura de 850°C. Cu acest pământ au fost

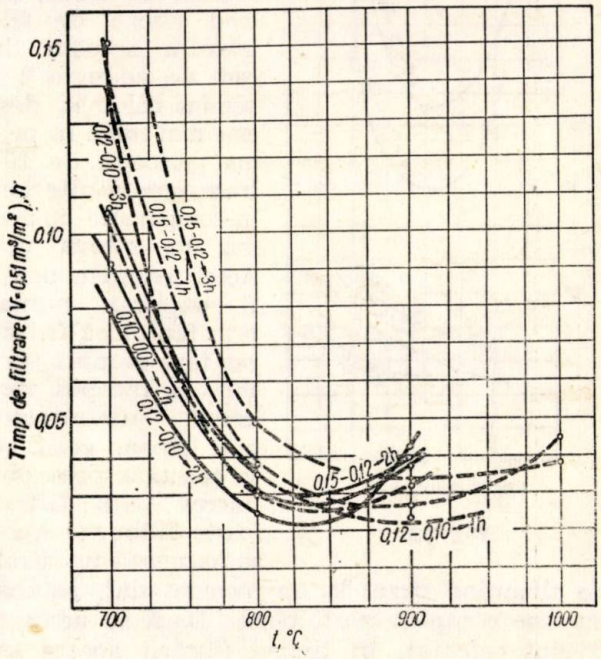


Fig. 10. Variaţia timpului de filtrare, funcţie de temperatura de calcinare.

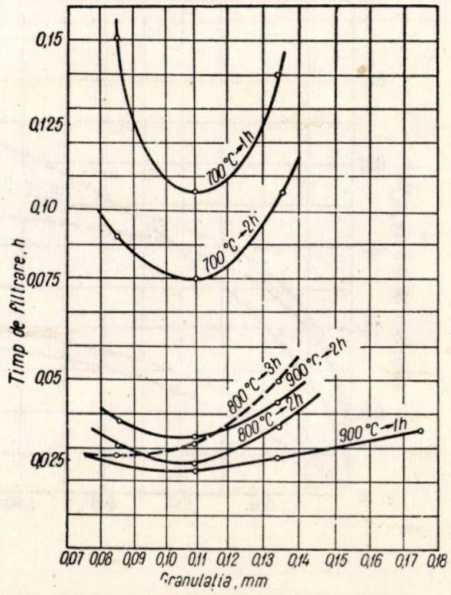


Fig. 11.

efectuate două serii de încercări cu soluţii native de penicilină din două şarje diferite. Fig. 13 reprezintă rezultatele obţinute la o serie de încercări făcute cu soluţie nativă cu

2% pămînt indigen calcinat, spălat, necalcinat şi soluţie fără pămînt. Se constată că viteza de filtrare a soluţiei native fără pămînt ajutător de filtrare este mare la începutul operaţiei, apoi tinde spre o valoare extrem de mică, pe cînd viteza de filtrare a soluţiei la care s-a adăugat 2% pămînt calcinat, deşi este mai mică în prima perioadă de filtrare, creşte ulterior, în comparaţie cu prima, de cîteva ori. Acest fenomen poate fi explicat numai prin faptul că filtrarea fără pămînt permite la început trecerea albuminelor prin pînză, ceea ce se constată prin obţinerea unui filtrat foarte tulbure. Apoi se formează un strat de albumine care, la un moment dat, astupă aproape complet porii pînzei. Dacă se adaugă pămînt calcinat, în timpul filtrării acesta se depune concomitent cu albuminele, formînd un strat poros : filtrarea decurge mult mai repede, iar filtratul obţinut este foarte limpede. Tot din figură rezultă că filtrarea soluţiei native cu 2% pămînt indigen necalcinat este mult mai anevoioasă.

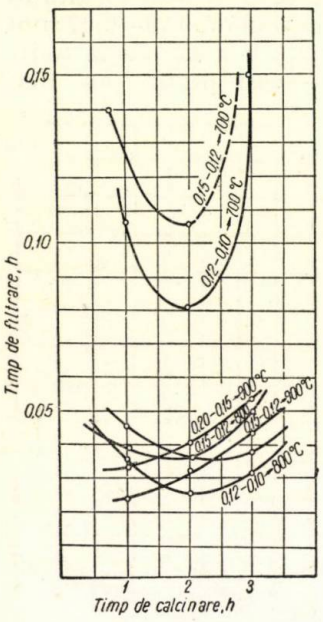


Fig. 12.

În a doua serie de încercări a fost utilizată soluţie nativă dintr-o altă şarjă, cu un conţinut aparent în albumine ceva mai mic. Procentele de pămînt calcinat au fost : 2, 1,5, 1, 0,6, 0,3 şi 0,3 cu pat iniţial 2% pămînt necalcinat şi fără pămînt. Rezultatele sînt reprezentate în fig. 14. Se observă că timpul de filtrare a soluţiei native cu 1—2% pămînt calcinat este de patru ori mai mic decît timpul de filtrare a soluţiei cu 2% pămînt necalcinat. Viteza de filtrare a soluţiei fără pămînt este mare la început, apoi scade foarte mult, devenind mai mică decît în cazul utilizării celei cu pămînt. Filtrarea cu pat iniţial de

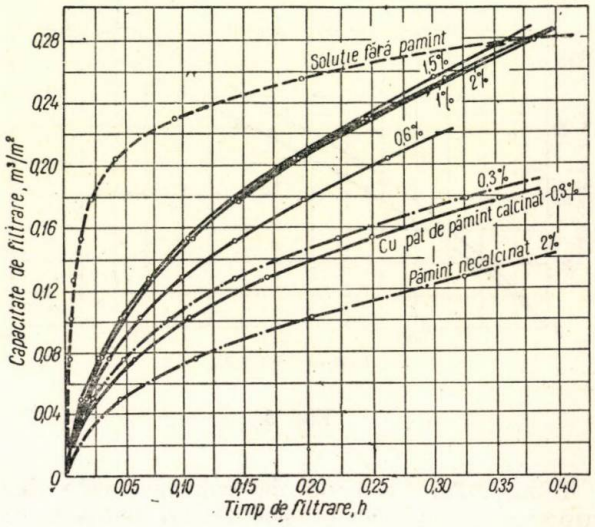


Fig. 14 :
——— foarte clar ; –.–.–. slabă opalescenţă ; – – – foarte tulbure.

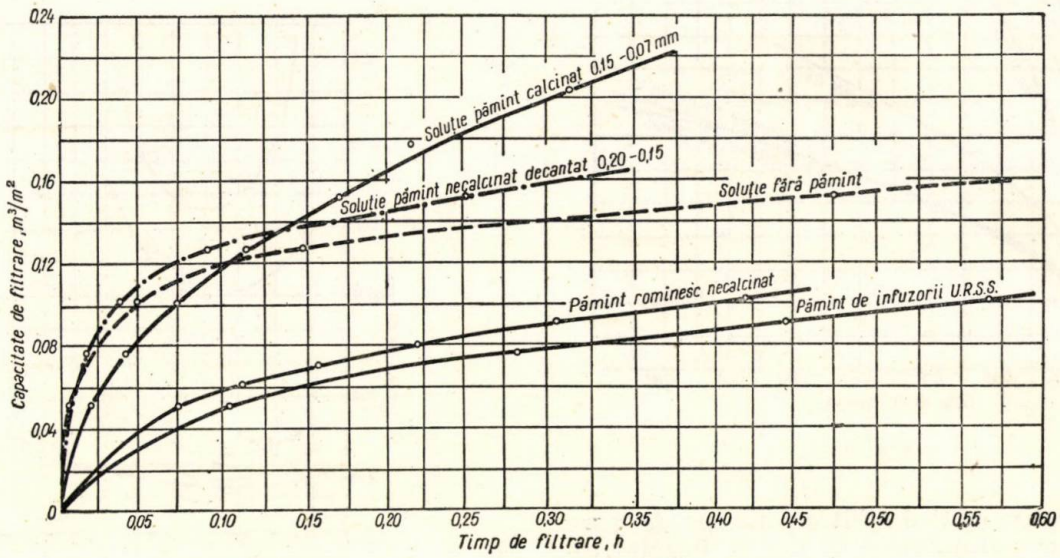


Fig. 13 :
——— foarte clar ; –.–.–. slabă opalescenţă ; – – – foarte tulbure.

pământ calcinat a dat rezultate foarte bune în ceea ce privește claritatea filtratului; în schimb, viteza de filtrare a fost mai redusă.

Trebuie remarcat că, în special la filtrările făcute fără pământ, filtratul obținut este foarte tulbure; la filtrările cu 0,3% pământ calcinat și cu 2% pământ necalcinat se obțin filtrate cu o slabă opalescență. Celelalte încercări au dat filtrate foarte clare.

Fig. 15 reprezintă variația timpului de filtrare funcție de procentul de pământ adăugat, la diferite capacități specifice. Timpul de

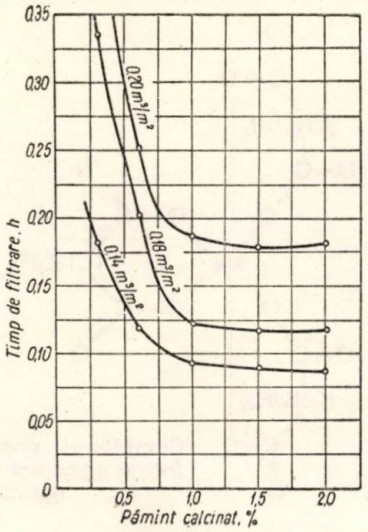


Fig. 15.

filtrare este aproape constant la un conținut de 0,8—2% și crește mult cu scăderea conținutului sub 0,8%. Procentul optim de pământ ajutător de filtrare este 0,8—1. Această valoare este mai mare sau mai mică, funcție de conținutul în albumine al soluției native și de condițiile hidrodinamice din filtrul presă.

Concluzii

Metoda îmbunătățirii prin calcinare a calităților filtrante ale pământului indigen dă rezultate comparative foarte bune. Filtratul rezultă clar de la primele fracțiuni.

Temperatura optimă de calcinare: 800—900°C și nu poate depăși 950°C.

Granulația optimă: 0,10—0,12 mm și poate fi în practică chiar 0,07—0,20 mm.

Durata calcinării: în medie două ore.

Viteza de filtrare a soluțiilor native cu pământ calcinat crește de ~ 4—5 ori în comparație cu cele cu pământ necalcinat, în condițiile de experimentare în laborator.

Procentul optim de pământ calcinat care trebuie adăugat la soluțiile native este 0,8—1% și poate fi mai mare sau mai mic, funcție de conținutul în albumine și condițiile hidrodinamice din filtrul presă.

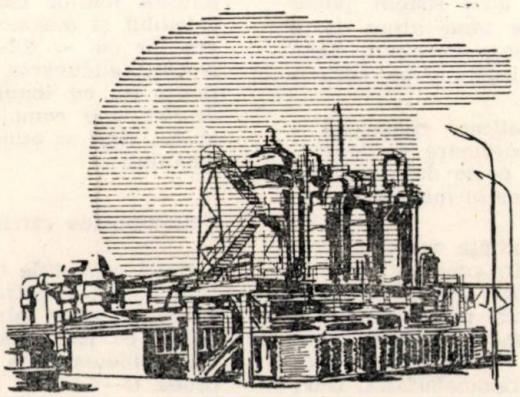
Curățarea pînzei de filtrare se face mai ușor și mai bine.

Laboratorul de procese și aparate al Institutului politehnic Iași.

Lucrarea a fost primită în redacție la 26.V.1960.

BIBLIOGRAFIE

1. Bratu A. Em., Operații și utilaje în industria chimică, *I*, București, 1960.
2. Bergstedt C. D., Dahlstrom A. D. și Harms A. V., Ing. Engng. Chem., *49*, nr. 11, p. 1963, 1957.
3. Génin G., La filtration industrielle, Paris, p. 203, 1934.
4. Ullmanns Encyklopädie der tehnischen Chemie, Band *I*, p. 494, 1951.
5. Toropov A. N., Curs de mineralogie și petrografie (l. rusă) Moscova, 1953.
6. Ababi V., Silvian S. și Golgoțiu T., Contribuții la cunoașterea pământurilor decolorante din R.P.R. Analele Științifice ale Universității Alex. I. Cuza, Iași (seria nouă, tomul *V*, p. 185, 1959.



DETERMINAREA CALCIULUI ŞI MAGNEZIULUI ÎN PREZENŢA SESQUIOXIZILOR ÎN EXTRACTE DE SOL

P. Zugrăvescu

Pentru îmbunătăţirea metodei chimice de determinare a bazelor schimbătoare (calciu şi magneziu) din extracte de sol, s-a pus problema determinării acestor baze în prezenţa sesquioxizilor, în care revin procentele cele mai mari Fe şi Al, urmînd, în ordine, Mn, Sr, Cu, Ti, V ş.a. Pentru mascarea sesquioxizilor sînt folosiţi reactivi care îndeplinesc următoarele condiţii :

— complexează cantitativ elementul respectiv ;
— formează un compus care
  — are stabilitate mai mare decît compusul ionului Me format cu agentul de chelatizare adăugat la titrare ;
  — are o culoare care nu deranjează virajul ;
  — se formează repede.

În literatură există numeroase lucrări care oferă o rezolvare parţială a problemei. Ele prezintă modificări ale metodei complexometrice de bază [16, 17], în funcţie de cerinţele domeniului respectiv [3, 13, 20]. În cazul extractelor de sol, trebuie să se ţină seamă de compoziţia sesquioxizilor, care variază destul de mult, în funcţie de tipul de sol şi de geneza lui. Raportul dintre calciul schimbător şi magneziul schimbător reprezintă o valoare aproape întotdeauna în favoarea calciului (soluri în care predomină magneziul schimbător se întîlnesc destul de rar).

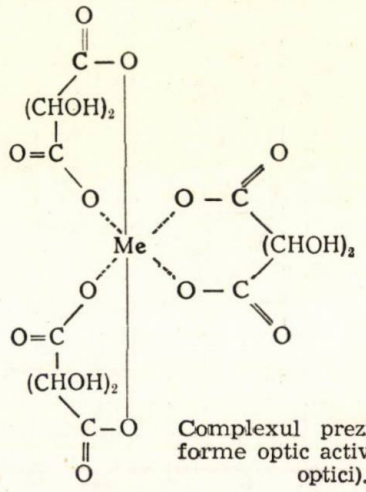
Conţinutul în sesquioxizi al extractelor de sol creşte cînd solul prezintă o degradare pronunţată a mineralelor constitutive ; tipul de mineral care predomină în compoziţia solului are însă o mare importanţă.

Relaţia dintre structura şi stabilitatea compuşilor

În cele mai multe cazuri, un complex chelat este mai stabil decît un complex similar nechelat. Stabilirea complexului chelat se datoreşte ciclizării. Cei mai stabili compuşi sînt aceia care, împreună cu ionul Me, închid un ciclu de 4—7 atomi aflaţi în acelaşi plan. De o mare importanţă analitică este faptul că potenţialul de oxido-reducere a unui sistem poate fi profund afectat prin ataşarea unui atom la o grupă puternică de coordinare. Spre exemplu, Fe^{2+} stabilizează anionul EDTA prin legătura pe care o stabileşte cu grupa de coordinaţie.

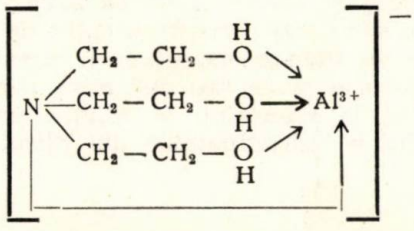
Încercarea de a alcătui o clasificare riguroasă a cationilor după tendinţa lor de coordinare — de formare a compuşilor chelaţi — nu poate da rezultate, pentru că o astfel de ordine depinde în măsură foarte mare de agentul de coordinare.

Ionii Mg^{2+} şi Ca^{+2} prezintă tendinţa cea mai pronunţată de a forma complecşi. În general, cationii tri- şi tetravalenţi reacţionează încet cu complexonii (de exemplu, complexonatul de Cr^{3+} nu se formează la temperatură obişnuită decît după 2—5 min). Prin ridicarea temperaturii, puterea de reacţie creşte mult. Fierul şi aluminiul formează cu trietanolamina, NaF, sarea Seignette combinaţii stabile şi solubile în mediu apos alcalin. Acestea maschează foarte bine ionii Al^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, dînd combinaţii de forma [3, 4, 5] :



Complexul prezintă două forme optic active (izomeri optici).

Folosirea trietanolaminei pentru mascarea aluminiului este indicată de numeroşi cercetători, întrucît permite mascarea unui conţinut de 10—70% aluminiu [10, 13, 14, 15] prin formarea unui compus de forma :



care se prezintă ca un precipitat alb gelatinos, solubil în exces de reactiv. Cu Fe^{2+}, trietanolamina formează un precipitat verde murdar, care, cu exces de reactiv, devine verde închis.

În afară de procedeul complexării cu KCN, interferenţa ionilor Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} la determinarea calciului şi magneziului poate fi evitată prin mascarea lor cu ~ 0,2—0 5 g Na_2S cristalizat [4, 20]. În general, adăugarea oricărei substanţe care poate reacţiona, fie cu ionul Me, fie cu anionul complexant, descompune complexul. Aceasta se întîmplă numai atunci cînd se atinge produsul de solubilitate a complexului.

Determinarea calciului

După operaţiile de îndepărtare a silicei şi materiei organice din extractul de sol, reziduul obţinut se aduce la semn într-un balon de 500 ml, cu apă acidulată cu HCl conc.

Se pipetează un volum corespunzător a 0,1—0,5 g probă (5—25 ml). Se acidulează cu HCl (pH = 2—3) şi se adaugă 5—10 ml trietanolamină 5%, 5—10 ml

soluție KCN 20% (sau circa 0,2 mg KCN solid). La solurile care conțin Mn în cantități mai mari, acesta se maschează cu Na S (circa 0,2—0,5 g Na_2S cristalizat). Se pot adăuga 5 picături soluție 0,01 *n* nitrofenol, pentru mascarea selectivă a ionilor NH_4^+ și Mg^{2+}.

Se agită bine pentru omogenizare și se completează cu apă la 200 ml. Se adaugă o soluție NaOH 2 *n* pînă la *p*H ⩾ 12 și apoi un exces de 10 ml alcalii. Soluția se îngălbenește, fără însă a se observa vreun precipitat. Dacă apar totuși urme de precipitat, soluția se readuce în mediu acid cu cîțiva ml HCl și se adaugă din nou agenți de complexare (KCN, trietanolamină, Na S) care să asigure mascarea completă a sesquioxizilor. Indicatorul murexid pentru calciu se adaugă la un *p*H al soluției de cel puțin 12 (1 g murexid la 100 g NaCl mojarat), pînă cînd soluția devine de culoare roșie-cărămizie intensă.

Se titrează cu soluție complexon III *n*/100 din microbiuretă pînă la virarea indicatorului de la roșu-cărămiziu la roșu-violet. Punctul de viraj trebuie urmărit cu ajutorul unei probe martor, diferențele fiind destul de greu de sesizat.

Calcul :

$$\text{mg Ca } \% = \frac{0{,}4008 \times n.\ f \times 100}{G}$$

0,4008 = mg Ca corespunzătoare 1 ml soluție complexon III *n*/100 cu *f* = 1 ;

n = ml complexon folosit la titrare ;

f = factorul soluției de complexon (*f* = 1 cînd se cîntăresc exact 3,7210 g complexon III pentru soluție *n*/100) ;

G = greutatea probei luată în analiză.

Determinarea magneziului

În proba în care a fost determinat calciul se adaugă 1,5 ml HCl 38% și se lasă pînă cînd murexidul este complet distrus [6, 9, 18]. Apoi se adaugă 10 ml soluție tampon (NH_4Cl—NH_3) pînă la *p*H=10 și se încălzește la 50—55°C, pentru ca la titrare temperatura să nu scadă sub 40°C. Se adaugă circa 0,2 mg negru eriocrom T, astfel încît culoarea să nu fie prea intensă, și se titrează cu soluție complexon III 0,1 *n*, la fel ca pentru calciu. Virajul este de la roșu-portocaliu la albastru intens.

Calcul :

$$\text{mg Mg } \% = \frac{0.2432 \times n.\ f \times 100}{G}$$

Cercetări mai recente [19] au stabilit că un foarte bun amestec complexogen pentru mascarea Fe și Al în soluție alcalină este format din : 20 g NaF + 10 g sare Seignette + 20 g borax. Boraxul se adaugă pentru mărirea solubilității CaF_2 separate.

În cazul folosirii acestui amestec complexogen, complexarea Fe și Al nu se face atît de repede ca în cazul folosirii de cianură și trietanolamină. Modul de lucru rămîne același, însă după adăugarea amestecului complexogen se agită bine soluția și se lasă circa ½ oră.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabela 1 rezultă următoarele concluzii :

— Față de valorile obținute prin determinările clasice (cu permanganat pentru calciu și oxină pentru magneziu) precizia metodei complexometrice crește în cazul în care avem de determinat cantități mari. În general, erorile relative la determinările de calciu au valori sub 3%, iar pentru magneziu, unde avem de a face cu cantități mici, erorile relative au valori și peste 3%. Pentru determinări de serie, aceste valori se încadrează în limitele admise.

— Rezultatele mai mari decît cele clasice, obținute prin metoda complexometrică, se datoresc unei ușoare interferențe a elementelor străine prezente în soluție. Precizia determinărilor poate fi îmbunătățită prin folosirea unor solutii cu dilutie mare.

— Avantajul pe care îl prezintă metoda complexometrică față de metoda clasică este reducerea timpului de lucru necesar pentru o determinare de la ~ 120 min la 20 min. Aceasta se realizează prin eliminarea operațiilor de precipitare și separare a precipitatului. În același extras pot fi efectuate mai multe determinări în părți alicote ; prin metoda clasică, acest lucru nu este posibil.

— Reactivii prezintă stabilitate bună, se prepară simplu și se găsesc în comerț.

Introducerea metodei complexometrice în cercetarea extractelor de sol trebuie studiată diferențiat, solul nefiind un sistem omogen căruia să-i poată fi aplicate întotdeauna aceleași reguli și metode.

BIBLIOGRAFIE

1. Astafurova and Temkina, Trudi Altaisk Sel'sk. Inst. (5), p. 124—130, 1957.
2. Belcher R., New methods in analytical chemistry 2 ed. p. 196, 1956.
3. Blacj S., Cement-wapno-gips. R. P. Polonă *XI/XX*, 404, p. 91 și 92, 1955.
4. Bobtelsky M. and Rafailoff R., Anal. Chim. Acta *14*, 339 1956 ; *16*, 448, 1957.
5. Bobtelsky M. and Eisenstadter J., Anal. Chim. Acta *17*, 503, 1959.
6. Cervenka R. și Kabrova M., Him. Listy, *50*, 306, II, 1956 ; c 238, 1957.
7. Flaschka H. et Al, Microtitration with EDTA. Microkim. Acta *VII—XV*, 1953—1957.

Tabela 1

Solul	Adînc.	Calciu m. e.		Magneziu m. e.		Ca $E_{absolută}$	Mg $E_{absolută}$	$\frac{Ca}{E}_{100}$	$\frac{Mg}{E}_{100}$
		Metoda clasică *T*	Metoda complex.	Metoda clasică *T*	Metoda complex.				
Podzol secundar	0—5	6,20	6,35	1,55	1,60	0,15	0,05	2,41	3,22
(reg. Brașov)	40—55	6 46	6,60	2,28	2,35	0,14	0,07	2,17	3,07
Brun argilos	0—12	30,12	30 85	7,37	7,42	0,73	0,05	2,42	0,69
(reg. Maramureș)	60—75	25,26	25,75	6,84	6,97	0,49	0,13	1,94	1,89
Cenușiu levigat	0—15	13,81	14,07	3,62	3,74	0,26	0,12	1,88	3,31
(reg. Brașov)	48—62	27,95	28,12	8,32	8,41	0,17	0,09	0,60	1,08
Brun de pădure podzolit	0—16	10,10	10,37	3,26	3,38	0,27	0,12	2,67	3,55
(reg. Brașov)	47—59	14,66	15,02	6,12	6,23	0,36	0,11	2,45	1,79

8. Komar N. P., Jurnal analiticescoi himii. Tom. *XIV*, 2, p. 152, 1959.
9. Koros E., Magyar Kem. Folyoirat. *59*. 137, C 1955—1805, 1953.
10. Liberman V. M., Zavodskaia laboratoria, nr. 2, p. 147, 1958.
11. Liteanu C., Chimia analitică cantitativă. 4. Volumetria, 1960.
12. Mihălcescu M., Rev. Chim. nr. 9, p. 599, 1957.
13. Pribil R., Chimie analitique, vol. *37*, nr. 10, p. 348.
14. Pribil R., Chem. Listy. *40*. 382, 1954.
15. Ritchie I. A., Analyst *80*. 402, 1955.
16. Schwarzenbach G., Ackermann H., Helv. Chim. Acta, *30*, 1798, 1947.
17. Schwarzenbach G., Prospect după patent austriac. nr. 345126.
18. Schmitz W., Rev. „Von Wasser" *XIX*. Band 1952.
19. * * *, Rev. Tement (U.R.S.S.), *25*, nr. 2, p. 12—17, 1959.
20. Zugrăvescu P., Vol. Consfătuirea ASIT „Analiza chimică a solurilor în vederea caracterizării fertilității", noiembrie 1959. Ed. I.D.T., iunie 1960.

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A MERCURULUI CU ACID CHINALDINIC

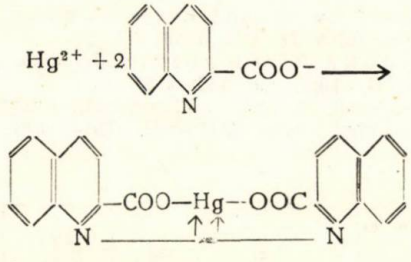
D. Negoiu și Vasilica Constantinescu

Acidul chinaldinic a fost introdus în chimia analitică de P. R. Rây și M. K. Bosse în 1933. Acest reactiv a fost folosit pentru determinarea gravimetrică a ionilor : Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} și Fe^{2+}, cu care dă combinații complexe interne ; de asemenea, pentru determinarea fierului trivalent, uraniului, aluminiului, cromului, beriliului și titanului, cu care dă săruri bazice.

Acidul chinaldinic conține gruparea de atomi =N—C—C—O— care este complet analogă celei conținute în 8-oxichinolină, formator tipic de complecși interni. Pe baza analogiei, este de așteptat ca acidul chinaldinic să manifeste caracterul de formator de complecși interni.

Mercurul a fost determinat gravimetric cu acid antranilic, după H. Funk și F. Römer, cu cupferonă, după A. Pinkus și M. Katzenstein, cu 2-cloro-7-metoxi, după S. J. Das-Gupta, cu tioanalidă, după R. Berg și W. Roebling, cu 5-8-chinolin-chinonă-8-hidroxi-5-5-chinolil-5-imidă, după R. Berg și E. Becker.

În prezenta lucrare se propune determinarea mercurului bivalent cu acid chinaldinic. De asemenea, au fost cercetate condițiile optime în care are loc această reacție și au fost determinate unele proprietăți ale produsului format. În reacția dintre ionii Hg^{2+} și acid chinaldinic are loc formarea unui precipitat cu următoarea structură :



Modul de lucru. A fost folosită o soluție apoasă de clorură mercurică 0,0010 g/ml, căreia i s-a adăugat un exces de soluție apoasă 3% acid chinaldinic. Precipitarea nu are loc imediat, din cauza formării unei soluții suprasaturate ; prin agitare cu bagheta se formează însă brusc un precipitat alb.

Precipitarea se face la rece. După depunerea precipitatului, care durează maximum 5 min, se filtrează printr-un creuzet filtrant A_1. Trebuie avut în vedere că la formarea precipitatului, prin agitare cu bagheta, în exces de reactiv, din cauza formării unui număr mare de germeni de cristalizare, cristalele sînt fine și este necesară filtrarea printr-un creuzet de bună calitate. Dacă însă reactivul se adaugă picătură cu picătură, fără agitare, cristalele formate sînt mult mai mari și filtrarea se face mai ușor. În acest caz, precipitarea durează aproximativ 10 min.

Precipitatul se spală în creuzet de 3—4 ori cu apă rece, se usucă la 110°C și se cîntărește. Factorul de transformare este 0,36828.

Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Volumul soluției $HgCl_2$, ml	Chinaldinat de Hg cîntărit, g	Hg calculat, g	Hg găsit, g	Diferența, mg Hg
1	4	0,0109	0,0040	0,0040	—
2	5	0,0136	0,0050	0,0050	—
3	5	0,0134	0,0050	0,0045	−0,05
4	10	0,0274	0,0100	0,0105	+0,05
5	10	0,0272	0,0100	0,0100	—
6	10	0,0276	0,0100	0,0101	+0,1
7	13	0,0353	0,0130	0,0130	—
8	15	0,0405	0,0150	0,0149	−0,1
9	16,5	0,0450	0,0165	0,0166	+0,1
10	18,5	0,0505	0,0185	0,0186	+0,1
11	20	0,0540	0,0200	0,0200	—
12	20	0,0543	0,0200	0,0200	—

Se poate observa că rezultatele sînt foarte bune, mai ales avînd în vedere cantitățile mici cu care s-a lucrat.

Metoda propusă se încadrează în limitele semimicrometodelor.

Condițiile de formare a chinaldinatului de mercur

Pentru a cunoaște stabilitatea compusului format, s-au făcut o serie de determinări spre a vedea modul cum concentrația ionilor de hidrogen influențează asupra formării chinaldinatului de mercur.

Din determinări rezultă că la *p*H = 2.25 începe precipitarea chinaldinatului de mercur, iar la *p*H = 7 începe dizolvarea lui.

Pentru a caracteriza, în continuare, chinaldinatul format, s-a încercat determinarea punctului de topire. Atît la proba în acid sulfuric, cît și la aparatul Boetzius cu masă de topire, care a fost folosit pentru determinarea punctului de topire, se observă că la temperatura de 190°C începe o descompunere a compusului. În consecință, nu s-a găsit un punct de topire bine definit.

În continuare s-a determinat solubilitatea, respectiv produsul de solubilitate al chinaldinatului de mercur. În acest scop s-a folosit metoda chimică. Probele au

fost agitate în baloane cotate, timp de 24 ore, la temperatura de 25°C. După filtrare, s-a determinat mercurul în soluţie, sub formă de $[HgJ_4]$ $[Cu\ en_2]$, după metoda G. Spacu şi G. Suciu.

Din determinări rezultă că solubilitatea chinaldinatului este 0,0380 g/l sau 7.10^{-5} moli/l.

Din valoarea solubilităţii s-a putut calcula valoarea produsului de solubilitate

$L = \left[Hg^{2+} \right] \left[\text{(chinaldinat)} - COO^- \right]^2$ care este $1{,}37.10^{-12}$, la 25°C

Această valoare a solubilităţii, cît şi a produsului de solubilitate, arată că precipitatul format nu se încadrează printre cele mai insolubile precipitate întîlnite ; cu toate acestea, metoda stabilită prezintă avantaje în ceea ce priveşte simplitatea şi rapiditatea ei.

Concluzii

S-a stabilit o metodă gravimetrică de determinare a mercurului bivalent cu acid chinaldinic şi s-au cercetat condiţiile de formare în funcţie de concentraţia ionilor de hidrogen şi solubilitatea şi produsul de solubilitate a compusului format.

Metoda propusă este avantajoasă ca simplitate şi rapiditate.

Laboratorul de chimie anorganică şi analitică al Facultăţii de chimie Universitatea C. I. Parhon Bucureşti iunie 1960

INREGISTRAREA POLAROGRAMELOR ŞI A CROMATOGRAMELOR PE HÎRTIE CU UN POTENŢIOMETRU ELECTRONIC CU ÎNREGISTRARE AUTOMATĂ

M. Paşcalău şi A. Duca

Institutul de fizică atomică şi Institutul de chimie al Academiei R. P. R. Filiala Cluj

Automatizarea proceselor tehnologice şi controlul automat al diferitelor procese constituie un pas hotărîtor în progresul tehnic şi ştiinţific. Unul dintre aparatele electronice folosite pe scară tot mai largă în tehnica măsurătorilor proceselor fizico-chimice este potenţiometrul electronic cu înregistrare automată, În prezenta lucrare sînt descrise pe scurt două aplicaţii ale acestui aparat în tehnica măsurătorilor de laborator şi principiul de funcţionare a potenţiometrului electronic cu înregistrare automată.

Aparatul cu care au fost efectuate măsurătorile descrise în continuare este de fabricaţie sovietică, tip E П П —09.

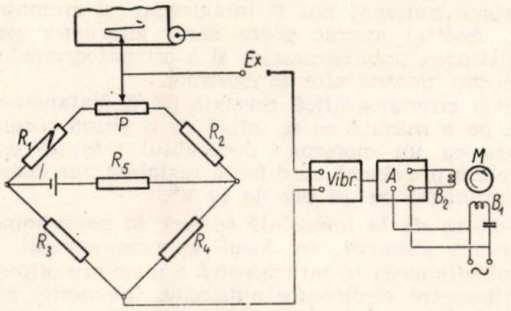


Fig. 1 :

R_1, R_2, R_3, R_4 şi P — rezistenţele punţii Wheatstone ; V — vibratorul ; A — amplificatorul sensibil în fază ; M — motorul reversibil ; P — potenţiometrul de compensare cu peniţă.

În fig. 1 este dată schema bloc cu circuitele de bază. Circuitul de măsură este constituit dintr-o punte Wheastone echilibrată cu ajutorul potenţiometrului P. În diagonala de măsură a punţii este legată în serie sursa de tensiune necunoscută Ex cu vibrator. Deplasarea cursorului potenţiometrului şi în acelaşi timp a peniţei de înregistrare este acţionată de către un motor reversibil. Motorul are două bobine, dintre care una este alimentată direct de la reţeaua de curent alternativ B_1, iar a doua B_2 de la un amplificator de 50 Hz sensibil în fază.

Cînd la bornele Ex tensiunea este nulă, puntea fiind echilibrată, prin circuitul vibratorului nu va trece curent, deci la intrarea amplificatorului A nu va exista nici un semnal. În acest caz, prin bobina de comandă nu trece curent şi motorul stă în poziţie de repaos. În cazul cînd la bornele Ex tensiunea creşte sau scade, în circuitul vibratorului vor apare impulsuri negative sau pozitive care, ajungînd la intrarea amplificatorului, vor face ca acesta să livreze la ieşire o tensiune alternativă decalată cu ± 90 grade faţă de tensiunea de reţea. Prin aceasta motorul se va roti, deplasînd cursorul potenţiometrului, pînă cînd căderea de tensiune de pe acesta va fi egală şi de sens contrar cu valoarea absolută a lui Ex. Astfel, curentul care trece prin vibrator se va anula şi motoraşul se va bloca. Deci, dacă tensiunea Ex variază continuu, cursorul potenţiometrului, respectiv peniţa de înscriere, va urmări aceste variaţii. Înscrierea se va face cu o peniţă alimentată dintr-un rezervor cu cerneală, pe un sul de hîrtie cu lăţimea de 300 mm. Sensibilitatea potenţiometrului este de 30 mV la derivaţia totală.

Între metodele fizico-chimice un loc important ocupă polarografia şi cromatografia pe hîrtie.

1. Înregistrarea polarogramelor la un polarograf Heyrovsky se poate face fotografic, cu creionul sau cu peniţa. Înregistrarea fotografică este automată iar cea cu creionul sau cu peniţa este manuală, semiautomată. Ambele moduri de înregistrare prezintă avantaje şi dezavantaje.

Înregistrarea polarogramelor cu potenţiometrul electronic automat este mai economică, mai precisă şi mai rapidă decît înregistrarea fotografică, permiţînd urmărirea permanentă a înregistrării. De asemenea, elimină folosirea galvanometrului, care este o piesă destul de fragilă.

Înregistrarea polarogramelor cu potenţiometrul electronic automat se poate face fără amortizarea şi cu

amortizarea oscilaţiilor. Pentru studiul diferitelor fenomene de electrod se preferă înregistrarea fără amortizare. La determinări calitative şi cantitative se

În fig. 2 sînt înregistrate două polarograme — fără amortizarea şi cu amortizarea oscilaţiilor — efectuate cu un polarograf Heyrovsky LP 55 şi înregistrate cu

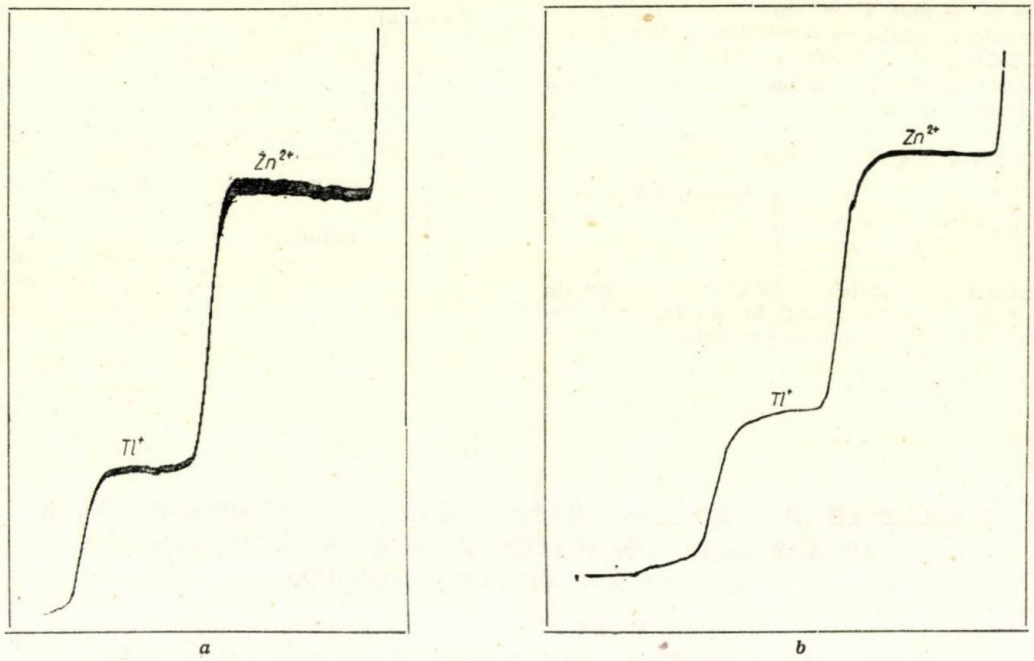


Fig. 2 :
a — fără amortizarea oscilaţiilor ; *b* — cu amortizarea oscilaţiilor.

Soluţia prox. 10^{-3} M, Tl^{+} + Zn^{2+} în soluţie de bază $NaNO_3$ aprox. *n* ; Ac. = 4 V, temp. 22°C, $m^{2/3}, t^{1/6} = 2{,}902$.

preferă înregistrări cu amortizare, întrucît prin amplasarea unui condensator de 2 000 MF în paralel cu bornele *Ex*, oscilaţiile sînt eliminate.

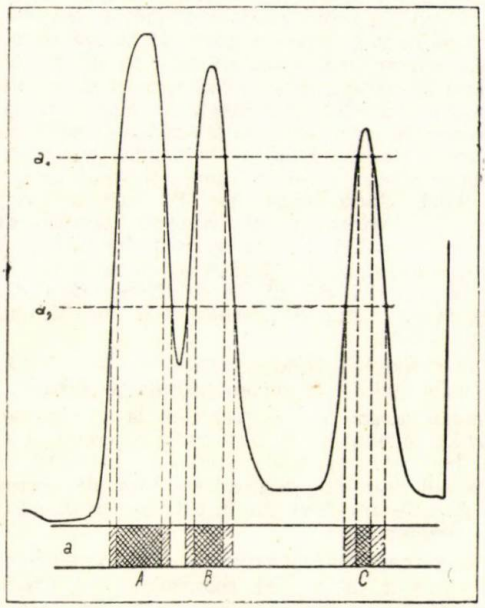


Fig. 3 :
a — hîrtia cromatografică cu petele *A*, *B* şi *C* (după revelare la UV cu un reactiv corespunzător) ; a_1 — înregistrarea cromatogramei *a* cu potenţiometrul electronic automat.

potenţiometrul electronic automat cu înregistrare automată, E П П —09.

Pentru înregistrarea automată a polarogramelor, sistemul de înregistrare fotografic sau manual a fost înlocuit cu potenţiometrul automat, legat de la polarograf în locul galvanometrului prin intermediul unui atenuator de 600Ω.

2. Înregistrarea cromatogramelor pe hîrtie se poate face semiautomat sau automat. Cu potenţiometrul electronic automat pot fi înregistrate şi cromatogramele. Acelaşi aparat poate servi alternativ pentru înregistrarea polarogramelor şi a cromatogramelor pe hîrtie sau pentru alte înregistrări.

Hîrtia cromatografică revelată (fără diafanizare) se aşază pe o măsuţă ce se mişcă cu o viteză corespunzătoare cu un motoraş ; dedesubtul măsuţei este o fotocelulă prevăzută cu o fantă reglabilă, iar deasupra se iluminează cu un bec de 12 V*.

Legătura de la fotocelulă se face la potenţiometrul electronic automat, în locul galvanometrului.

Confecţionarea în ţara noastră a unor prototipuri de potenţiometre electronice automate, fotometre, potenţiostate etc. va aduce progrese mari în cercetare şi tehnică şi totodată va deschide perspective pentru confectionarea altor aparate moderne. La Institutul de fizică atomică al Academiei R P R Filiala Cluj se lucrează la confectionarea unui model de potentiometru electronic automat, iar la Institutul de chimie al Academiei R P R. Filiala Cluj a fost confectionat un fotometru pentru înregistrări semiautomate sau automate ale cromatogramelor pe hîrtie.

* Fotometrul a fost confecţionat în atelierul de mecanică fină al Institutului de chimie al Acad. R.P.R. Filiala Cluj de către tov. W. Anlauf.

O NOUĂ METODĂ PENTRU DOZAREA GRAVIMETRICĂ A ZINCULUI

Th. I. Pirtea

Deşi au fost mereu modificate şi îmbunătăţite în decursul timpului de către diverşi cercetători, metodele clasice pentru dozarea gravimetrică a zincului — fie sub formă de fosfat de zinc şi amoniu $ZnNH_4PO_4$, prin cîntărirea directă a precipitatului uscat la 105°C, fie sub formă de pirofosfat de zinc $Zn P_2O_7$, rezultat prin calcinarea fosfatului de zinc şi amoniu — acestea prezintă totuşi dezavantajul că necesită mult timp de lucru şi nu sînt suficient de precise. O importantă îmbunătăţire a fost adusă uneia din aceste metode, în 1930, de către J. Dick [1], care a arătat că precipitatul de fosfat de zinc şi amoniu poate fi cîntărit direct sub această formă, după spălarea acestuia cu alcool, eter absolut şi uscarea ulterioară în exsicatorul de vid. Prin renunţarea la repetatele calcinări timpul de lucru a fost astfel mult micşorat.

Mai sînt utilizate metoda clasică de dozare sub formă de sulfură de zinc şi metoda de dozare ca oxid de zinc rezultat prin calcinarea carbonatului, acetatului, oxalatului, azotatului, sulfatului de zinc sau a combinaţiilor obţinute cu diverşi reactivi organici, cum sînt : $[Zn\ Py_2]\ (SCN)_2$ [2], $Zn\ (C_9H_6ON)_2$ [3, 4], $Zn\ (C_7H_6O_2N)$ [5], $Zn\ (C_7H_4NS_2)_2$ [6] etc.

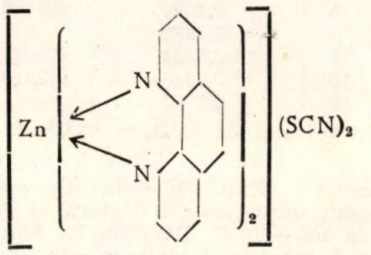
Metodele stabilite în ultimul timp, care folosesc pentru precipitarea ionilor Zn^{2+} diverşi reactivi organici sau se bazează pe formarea unor combinaţii complexe greu solubile, care pot fi cîntărite deadreptul, după uscare, sub forma combinaţiilor respective, sînt precise şi mult mai rapide decît metodele clasice. Dintre acestea menţionăm metoda G. Spacu şi J. Dick [7], pentru determinarea gravimetrică a zincului prin cîntărirea directă a combinaţiei $[ZnPy_2]\ (SCN)_2$ după spălarea precipitatului cu alcool, eter şi uscarea în exsicatorul de vid şi metoda lui Je. I. Nikitina [8], care permite dozarea sub forma combinaţiei Cu $[Hg\ (SCN)_4]$. Zn $[Hg\ (SCN)_4]$, precipitatul fiind cîntărit după uscare în etuvă, la 110°C. În ultimul timp au mai fost elaborate unele metode care folosesc diverşi reactivi organici ; combinaţiile respective, greu solubile, pot fi cîntărite deadreptul, după uscarea prealabilă la diferite temperaturi (100—140°C), sau prin calcinarea şi transformarea lor în oxid de zinc. Ca reactivi precipitaţi sînt folosiţi *o*-oxichinolina (l.c.), acidul antranilic (l.c.), acidul chinaldinic [9], mercaptobenztiazolul [10], salicilaldoxima [11, 12].

Lucrarea de faţă propune o nouă metodă gravimetrică pentru dozarea zincului ; ca reactiv precipitant este folosit tot un reactiv organic, şi anume 1-10-fenantrolina (*o*-fenantrolina), $C_{12}H_8N_2$.

În prezenţa sulfocianurii de amoniu sau de potasiu, *o*-fenantrolina formează cu ionii Zn^{2+} o combinaţie stabilă, unitară şi foarte greu solubilă. După spălarea cu alcool, eter absolut şi uscarea în exsicatorul de vid, substanţa obţinută, de culoare albă, corespunde formulei $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$.

Reacţia este foarte sensibilă. Se produce o slabă tulbureală, în mediu slab acid, chiar cu o cantitate de 0,8 γ la 1 ml. Limita de diluţie este 1 : 1 250 000.

Precipitarea se face la temperatura de 60—70°C în soluţie slab acidă (pH=4—6), în care a fost adăugat 0,3—1 g NH_4SCN sau KSCN, cu ajutorul unei soluţii apoase de clorhidrat sau azotat de *o*-fenantrolină 2%. În aceste condiţii se obţine un compus unitar, greu solubil, în care ionii Zn^{2+} se leagă coordinativ cu două molecule de *o*-fenantrolină [14] :



Dacă soluţia de analizat este puternic acidă, atunci se evaporă la uscare şi se reia cu apă distilată, sau se neutralizează parţial cu o soluţie diluată de NaOH, pînă se ajunge la pH 4—6.

Deoarece *o*-fenantrolina este greu solubilă în apă, se întrebuinţează clorhidratul respectiv. La nevoie, clorhidratul de *o*-fenantrolină se obţine uşor tratînd *o*-fenantrolina cu acid clorhidric diluat. Pentru aceasta, într-o sticlă de reactivi se iau 2 g *o*-fenantrolină, se adaugă ~ 70—80 ml apă distilată şi apoi, picătură cu picătură şi agitînd mereu, o soluţie de acid clorhidric diluat, pînă ce *o*-fenantrolina se dizolvă aproape complet, datorită formării clorhidratului de *o*-fenantrolină, solubil. Nu se adaugă mai mult acid clorhidric, pentru ca soluţia reactivului să nu fie prea acidă. Soluţia obţinută se completează apoi cu apă distilată, pînă la 100 ml.

Modul de lucru. Într-un pahar Berzelius de 50—100 ml se ia un volum exact măsurat din soluţia slab acidă (pH = 4—6), care conţine ionii Zn^{2+} şi se diluează pînă la 25—50 ml. Se adaugă 0,3—0,6 g KSCN sau NH_4SCN, se încălzeşte la 60—70°C şi se adaugă apoi, cu pipeta, un mic exces dintr-o soluţie apoasă de clorhidrat de *o*-fenantrolină 2%. Se lasă să stea la cald încă 2—3 min, agitînd puternic cu o baghetă de sticlă. Precipitatul alb format se depune imediat pe fundul paharului, iar soluţia de deasupra devine perfect limpede. Se lasă 15 min să se răcească pînă la 20—30°C, sau se răceşte imediat la robinetul de apă. Se filtrează apoi printr-un creuzet de porţelan cu masă filtrantă A_3, precipitatul fiind trecut în creuzet — cu ajutorul unei soluţii care conţine 0,5 g KSCN la 250 ml apă şi 1 ml de soluţie de clorhidrat de *o*-fenantrolină 2% — unde mai este spălat de 5—6 ori cu cîte 2—3 ml apă distilată ; în acelaşi timp se spală şi pereţii creuzetului, pentru îndepărtarea completă a excesului de NH SCN şi a excesului de reactiv. Se trage bine la trompă, se spală de 4—5 ori cu cîte 1—2 ml dintr-un amestec care conţine 25% alcool absolut şi 75% eter absolut şi apoi de 3—4 ori cu cîte 1—2 ml eter absolut. Se usucă în exsicatorul de vid, timp de 10—15 min, şi se cîntăreşte imediat.

Factorul de transformare este 0,1206.

În tabela 1 sînt arătate rezultatele obţinute.

Din rezultatele obţinute se constată că această metodă este foarte bună. Aceasta se datoreşte atît insolubilităţii combinaţiei $[Zn\ (C_{12}H_8N_2)_2]\ (SCN)_2$, cît şi greutăţii moleculare mari — 541,92 — care conduce la un factor de transformare mic, 0,1206. Celelalte metode, care utilizează reactivi organici (acidul antranilic, *o*-oxichinolina, salicilaldoxima etc.) conduc la greutăţi moleculare mai mici şi prin urmare la factori de transformare mai mari. Metoda bazată pe folosirea *o*-fenantrolinei va putea fi utilizată şi pentru determinarea microgravimetrică a zincului.

Tabela 1

Numărul analizei	Soluție $ZnCl_2$, ml	$[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ cîntărit, g	Zn conținut în sol, g	Zn găsit, g	Dif., mg
1	2	0,0516	0,0062	0,0062	—
2	2	0,0514	—	0,0062	—
3	4	0,1030	0,0124	0,0124	—
4	4	0,1029	—	0,0124	—
5	4	0,1032	—	$0,0124_5$	+ $0,0_5$
6	5	0,1291	0,0155	$0,0155_7$	+ $0,0_7$
7	5	0,1286	—	0,0155	—
8	8	0,2054	0,2048	$0,0247_7$	− $0,0_3$
9	10	0,2565	0,0310	0,0309	− 0,1
10	10	0,2570	—	0,0310	—

Titrul soluției de $ZnCl_2$ = 0,003109 g/ml

Combinația $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ este stabilă, așa încît precipitatul poate fi cîntărit și după uscarea în etuvă, la 105—110°C. Deoarece în felul acesta determinarea durează mai mult, se recomandă uscarea în exsicatorul de vid, după ce precipitatul a fost în prealabil spălat cu alcool și eter, așa cum s-a arătat mai înainte.

Dozarea zincului în prezența altor elemente. Metoda poate fi folosită și în cazul cînd zincul se găsește în prezența elementelor Na, K, NH_4^+, Ca, Sr, Ba, Mg, Cr, Al. Modul de lucru este similar, cu singura deosebire că, înainte de precipitare, soluția trebuie să fie adusă la *p*H 3—4. În felul acesta, pe de o parte, elementele menționate nu precipită ca hidroxizi, iar pe de altă parte, zincul precipită cantitativ ca $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$.

Dacă soluția de analizat este puternic acidă, atunci se evaporă la uscare, reziduul se ia cu apă și apoi se adaugă, cu picătura, acid clorhidric sau acid azotic diluat, pînă ce se ajunge la *p*H 3—4. (Se poate folosi hîrtie indicator universal Merck sau chiar metiloranj).

Dacă soluția este alcalină, se aduce la *p*H ~ 3 cu HCl sau HNO_3 diluat.

În tabela 2 sînt arătate cîteva din rezultatele obținute pentru dozarea zincului cînd se află în prezența elementelor menționate mai sus (s-au adăugat cîte 1—2 ml soluții 0,1 *n* de cloruri sau azotați).

Tabela 2

Numărul analizei	Soluție $ZnCl_2$, ml	$[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ cîntărit, g	Zn conținut, g	Zn găsit, g	Dif., mg
1	2	0,0514	0,0062	0,0062	—
2	4	0,1024	0,0124	0,0123	−0,1
3	4	0,1029	—	0,0124	—
4	6	0,1540	0,0186	0,0186	—
5	10	0,2568	0,0310	0,0310	—

Titrul soluției de $ZnCl_2$ = 0,00310 g/ml

Din rezultatele obținute se constată că metoda poate fi întrebuințată în bune condiții pentru determinarea zincului, cînd se află în prezența altor elemente.

Observație. Mai menționăm aici că în prezența sulfocianurii de amoniu o-fenantrolina formează combinații similare — stabile și greu solubile — și cu ionii altor metale, cum sînt Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, ceea ce permite dozarea macro- și microgravimetrică și a acestor elemente.

Concluzii

1. A fost propusă o metodă nouă pentru dozarea gravimetrică a zincului prin cîntărirea directă a combinației $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$, folosind ca reactiv precipitant o-fenantrolina. Precipitatul format se usucă ușor, în exsicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool și eter absolut.

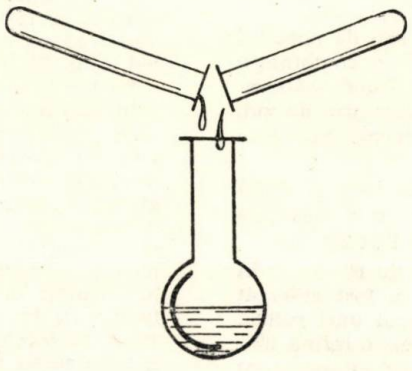
2. Metoda este simplă, ușor de executat și necesită puțin timp de lucru (50—60 min).

3. Combinația $[Zn(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ fiind foarte greu solubilă și avînd o greutate moleculară mare, factorul de transformare este mic (0,1206), ceea ce face ca metoda să fie precisă.

4. Metoda poate fi folosită pentru determinarea gravimetrică a zincului și atunci cînd se află în prezența ionilor NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}.

BIBLIOGRAFIE

1. Dick J., Z. anal. Chem., 1930, t. *82*, p. 401.
2. Spacu G., Bul. Soc. Științe Cluj, 1922, t. *I*, p. 361 ; C., 1923, t. II, p. 508.
3. Berg R., Z. anal. Chem., 1927, t. *71*, p. 171.
4. Hahn L. F. și Vieweg K., Z. anal. Chem., 1927, t. *71*, p. 122.
5. Funk H. și Ditt M., Z. anal. Chem., 1933, t. *91*, p. 332.
6. Spacu G. și Pirtea I. Th., Studii și cercetări de chimie, Acad. R. P. Romîne, 1954, t. *II*, nr. 3—4.
7. Spacu G. și Dick J., Z. anal. Chem., 1927, t. *71*, p. 97.
8. Nikitina I. Je., Zavodskaia Laboratoria, 1938, t. 7, p. 162 ; C., 1939, t. *I*, p. 1014.
9. Rây R. P. și Bose K. M., Z. anal. Chem., 1925, t. *95*, p. 400.
10. Spacu G. și Pirtea I. Th., Studii și cercetări de chimie, Acad. R. P. Romîne, 1954, t. *II*, nr. 3—4, p. 183.
11. Ducret L., Bull. Soc. chim., 1946, t. *13*, p. 392.
12. Pearson G. Th., Z. anal. Chem., 1938, t. *112*, p. 179.
13. Flagg F. J. și Furman H. N., Ind. Eng. Chem., Anal Ed., 1940, t. 12, p. 663 ; C., 1942, t. *I*, p. 1664.
14. Kolthoff M. J., Leussing L. D. și Lee S. T., J. Am. Chem. Soc., 1951, t. *73*, p. 390 ; C. A. t. *44*, p. 4598 c. 7189 f.



AMESTECAREA PARTICULELOR SOLIDE ÎNTR-UN STRAT FLUIDIZAT CU GAZE

I

I. Teoreanu

Particulele solide în stare de fluidizare sînt caracterizate printr-o mişcare permanentă, în anumite condiţii deosebit de intensă.

Observaţii efectuate asupra stratului fluidizat au condus la imaginea reprezentată schematic în fig. 1, privind circulaţia de ansamblu a particulelor solide, în strat.

Cercetări experimentale [1] au pus în evidenţă, pe lîngă această circulaţie de ansamblu a solidului, existenţa, într-un strat fluidizat, a unor mişcări locale, alternative, rapide şi încete, orientate în sus şi în jos, ale particulelor individuale şi ale agregatelor de particule *, precum şi faptul că particulele individuale prezintă o mişcare de spin.

Fig. 1

Circulaţia de ansamblu, cum şi mişcările local-dezordonate ale particulelor solide determină permanenta lor amestecare în strat. Acest fapt este pus în evidenţă atît pe cale directă, cît şi indirect. Existenţa, într-un strat fluidizat, a unor gradienţi de temperatură mici, constituie o dovadă indirectă a amestecării solidului şi gazului în strat. Măsurători directe ale concentraţiei unui solid marcat, introdus prin injecţie deasupra sitei suport, au subliniat, de asemenea, existenţa amestecării solidului într-un strat fluidizat [2]. Măsurători similare, care au condus la aceeaşi constatare, au fost făcute şi prin fluidizarea a două straturi suprapuse de particule solide de culori diferite [3].

În literatură [2, 4], se arată că circulaţia solidului într-un strat fluidizat, mişcarea sa dezordonată, dă naştere unei amestecări, mai mult sau mai puţin intense, în faza gazoasă. Aceasta se poate explica prin faptul că mişcarea intensă a solidului provoacă pe de o parte o amestecare mecanică a gazului, pe de altă parte, în cazul proceselor de adsorbţie, gazul adsorbit în particulele solide, care trec dintr-o zonă într-alta a coloanei de fluidizare, este supus unui proces de adsorbţie-desorbţie — corespunzător concentraţiei de echilibru, diferită pentru diverse zone ale reactorului, ca urmare a variaţiei presiunii gazului în strat — ceea ce provoacă o amestecare suplimentară a gazului. De fapt, amestecarea într-un strat fluidizat comportă o interacţiune permanentă între faza gazoasă şi particulele solide.

Amestecarea solidului şi a gazului în strat fluidizat are o serie de consecinţe asupra transferului de căldură şi de masă, precum şi asupra vitezei cu care se desfăşoară reacţiile chimice în strat fluidizat.

1. În lucrarea de faţă sînt discutate unele probleme privind amestecarea particulelor solide într-un strat fluidizat cu gaze. Este deci firesc să fie luată în discuţie, în primul rînd, problema esenţială a mişcării acestora.

Amestecarea particulelor solide dintr-un strat fluidizat trebuie considerată ca rezultat atît al mişcărilor local-dezordonate, cît şi al circulaţiei de ansamblu a particulelor.

Circulaţia de ansamblu a particulelor solide apare ca ordonată, cu un profil precis, determinat de profilul de viteză, pe secţiunea transversală a coloanei, *a fluxului gazos.* Întrucît viteza gazului scade brusc la perete, fiind maximă în centrul coloanei de fluidizare, este explicabil faptul că particulele solide urcă în partea centrală şi coboară la peretele coloanei.

Imaginea mişcărilor locale ale particulelor, într-un strat fluidizat, este însă deosebit de complexă. Caracterul dezordonat al acestor mişcări, complexitatea lor sugerează ideea unei oarecare analogii cu mişcarea browniană. Ca urmare, *cauza principală a acestei mişcări trebuie căutată* — ca şi în cazul mişcării browniene — *în şocurile neregulate ale fluidului înconjurător asupra particulelor solide.* Intensitatea şi direcţia în care se mişcă particulele depind, în primul rînd, de intensitatea şi direcţia acestor şocuri.

Şocurile mediului fluid asupra particulelor solide reprezintă o consecinţă a procesului hidrodinamic din strat.

a) Este deci de presupus că unul dintre efectele mişcării local-dezordonate a particulelor este determinat de curenţii pulsativi turbulenţi ai fluidului. Luînd în discuţie această presupunere, în cazul concret al fluidizării cu gaze, O. M. Todes şi A. K. Bondareva [5] arată că, din cauza diferenţei foarte mari dintre greutăţile specifice ale solidului şi gazului — ceea ce atrage după sine o mare inerţie de mişcare a particulelor solide —

* Se poate vorbi de o mişcare local-dezordonată la scara agregatelor de particule doar în cazul fluidizării neomogene, cînd agregatele de particule sînt stabile.

pulsaţiile curentului gazos fac ca mişcarea particulelor în strat să aibă de multe ori o viteză mai mică decît viteza cu care se mişcă ele în realitate. Rezultă că pulsaţiile curentului gazos nu pot explica singure fenomenul.

b) Explicaţia mişcării dezordonate a particulelor solide într-un strat fluidizat a fost atribuită forţelor interparticulare [5]. Distribuţia dezordonată a acestor forţe determină o distribuţie dezordonată a rezistenţelor hidraulice locale, ceea ce poate conduce la apariţia unor fluctuaţii locale privind mişcarea particulelor solide. În acelaşi timp trebuie însă arătat şi faptul că mişcarea dezordonată a particulelor solide într-un strat fluidizat a fost pusă în evidenţă şi în cazul experienţelor pe straturi formate din materiale avînd forţe interparticulare de mărimi neglijabile. Aceasta arată că mişcarea dezordonată a particulelor solide în strat fluidizat nu poate fi explicată numai prin existenţa forţelor interparticulare, deşi acestea o pot influenţa, uneori într-o măsură însemnată.

c) Structura stratului fluidizat determină în mare măsură procesul hidrodinamic din strat. Este deci logic să considerăm că structura stratului fluidizat influenţează mişcarea dezordonată a particulelor solide. Într-adevăr, atît interdependenţa dintre viteza şi direcţia de mişcare a bulelor de gaz şi a particulelor solide şi „pachetelor" de particule, cît şi faptul că instabilitatea bulelor — „dizolvarea" lor în faza continuă — provoacă o destrămare a „pachetelor" de particule, conduc la schimbări ale direcţiei şi intensităţii mişcării dezordonate a particulelor. Întrucît mişcarea local-dezordonată a solidului a fost pusă în evidenţă şi în cazul stratului fluidizat omogen, rezultă că structura stratului fluidizat, deşi influenţează asupra mişcării dezordonate a particulelor, nu poate constitui cauza unică a acestei mişcări.

Toţi factorii analizaţi anterior — precum şi alţii, cum ar fi sita suport, parametrii geometrici ai stratului etc. — influenţează direct sau indirect intensitatea şi direcţia şocurilor mediului gazos, precum şi rezistenţele care se opun acestor şocuri, ceea ce are drept consecinţă schimbări ale intensităţii şi direcţiei mişcării local-dezordonate a particulelor.

2. Complexitatea mişcării particulelor solide într-un strat fluidizat introduce dificultăţi în tratarea cantitativă a procesului de amestecare.

Unii autori [2, 5] tratează această problemă pornind de la un model difuzional.

Întrucît amestecarea solidului trebuie considerată ca rezultat atît al circulaţiei, cît şi al mişcării local-dezordonate a particulelor, folosirea unui model difuzional în discutarea procesului de amestecare a particulelor solide apare plauzibilă numai atunci cînd mişcarea dezordonată a particulelor este foarte intensă în raport cu circulaţia lor *. În acest caz amestecarea particulelor solide poate fi caracterizată printr-un coeficient de amestecare de tipul coeficientului de difuzie. Prin analogie cu teoria cinetică a gazelor şi din consideraţii dimensionale, se poate scrie, pentru coeficientul de amestecare **.

$$E_s \sim \overline{u'\lambda} \qquad (1)$$

în care:

E_s este coeficientul de amestecare;

u' — viteza de pulsaţie a particulelor solide în mişcarea lor local-dezordonată (se consideră în domeniul neomogen de fluidizare — şi componenţa de viteză, care ţine seama de mişcarea local-dezordonată la scara „pachetelor" de particule);

λ — drumul parcurs de particule între două ciocniri succesive.

Cunoaşterea modului în care variază coeficientul de amestecare, definit prin relaţia (1), cu viteza de fluidizare, prezintă importanţă practică, dat fiind faptul că apare astfel posibilitatea de a lua în consideraţie influenţa amestecării solidului în stabilirea vitezei optime de fluidizare. Desigur că dacă vom defini gradul de fluidizare prin raportul $\frac{w}{w_{min}}$, dependenţa directă a coeficientului de amestecare de gradul de fluidizare are o valabilitate mai generală — caracteristică a stratului fluidizat în care mişcarea local-dezordonată a particulelor este mult mai însemnată decît circulaţia lor de ansamblu.

Vom încerca să analizăm, în cele ce urmează, modul în care variază coeficientul de amestecare a particulelor solide în funcţie de viteza de fluidizare, respectiv de gradul de fluidizare.

Într-o lucrare precedentă [6] a fost subliniată existenţa — în cazul fluidizării cu gaze — a două domenii: *a* — un domeniu, la viteze mici ale gazului, în care se formează bule stabile de gaz; *b* — un alt domeniu, cvasi-omogen, la viteze mai mari ale gazului, caracterizat prin existenţa în strat a bulelor instabile de gaz.

Din datele existente în literatură [3, 7] rezultă că, *în domeniul caracterizat prin viteze nu prea mari ale gazului,* creşterea vitezei ga-

---

* În acest caz valoarea componenţei de viteză, dată de circulaţia particulelor u, va fi neglijabilă, şi deci viteza de mişcare a particulelor solide în strat va fi aproximativ egală cu viteza de pulsaţie u' a acestora.

** Coeficientul de amestecare a fost definit prin media temporală a produsului dintre viteza de pulsaţie a particulelor u' şi drumul parcurs de particule între două ciocniri succesive λ.

zului conduce la mărirea neomogeneităţilor stratului, iar „pachetele" de particule rămîn practic neexpandate sau prezintă o expandare foarte mică în raport cu expandarea din momentul începerii fluidizării*. Viteza gazului în „pachetele de particule" — aşa cum arată experienţa [7] — este egală sau foarte apropiată de viteza minimă de fluidizare w_{min}. Deoarece în „pachetele" de particule

$$w = w_{min}, \tag{2}$$

componenta de viteză, care ţine seama de mişcarea local-dezordonată la scara particulelor, va fi egală cu zero, amestecarea la scara particulelor va fi nulă. Pe de altă parte, mişcarea local-dezordonată a „pachetelor" de particule — date fiind vitezele mici ale gazului — va provoca o amestecare puţin intensă a „pachetelor" de particule. Rezultă că, pentru domeniul de fluidizare la care ne referim, coeficientul de amestecare va fi foarte mic **.

În domeniul în care neomogeneităţile stratului fluidizat sînt instabile nu se poate vorbi de o viteză a gazului în „pachetele" de particule şi de o viteză a bulelor de gaz, ci de o viteză medie a gazului pe întreg stratul, fapt determinat de instabilitatea care caracterizează — în acest domeniu — bulele de gaz şi „pachetele" de particule. Din aceleaşi considerente se vorbeşte de o valoare medie, în întreg stratul, a fracţiei de goluri. Fracţia medie de goluri creşte odată cu creşterea vitezei medii a gazului. Aceasta are drept consecinţă creşterea — cu viteza medie a gazu-

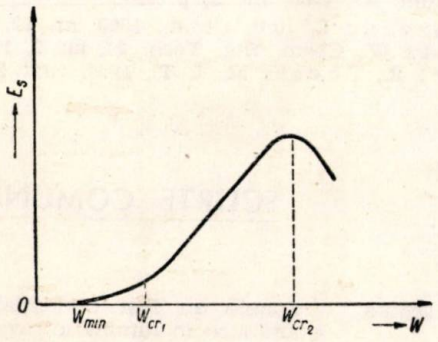


Fig. 2

lui — a distanţei λ, parcursă de particule între două ciocniri succesive. În ceea ce priveşte viteza de pulsaţie a particulelor solide, trebuie să remarcăm existenţa — la creşterea vitezei gazului — a unor acţiuni contrarii, care se anulează reciproc, pentru o anumită valoare a vitezei gazului. Pe de o parte, presupunînd o expandare dată a stratului, odată cu creşterea vitezei gazului are loc creşterea fluctuaţiilor vitezei de mişcare dezordonată a particulelor. Cum însă expandarea creşte cu viteza gazului, are loc, pe de altă parte, o diminuare treptată a influenţei reciproce

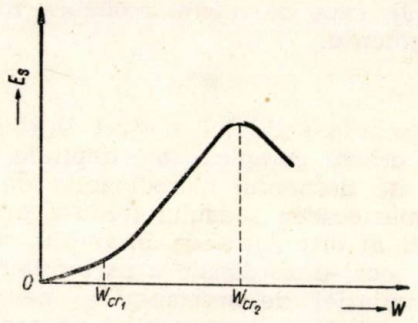


Fig. 3

dintre particule, o micşorare a numărului de ciocniri între particule şi, ca urmare, o scădere a contribuţiei acestora la fluctuaţiile vitezei de mişcare a particulelor.

Pe baza celor de mai sus, expresia (1) s-ar putea scrie — pentru domeniul luat în discuţie — şi sub forma*:

$$E_s = F_1 (\mathrm{Re}, \varepsilon) \tag{3}$$

Dar

$$\left(\frac{\delta F_1}{\delta \varepsilon}\right)_{\mathrm{Re}} < 0$$

şi

$$\left(\frac{\delta F_1}{\delta \mathrm{Re}}\right) > 0$$

Deoarece, pe de altă parte, aşa cum s-a arătat şi în lucrarea [6], se poate scrie pe baza relaţiei **

$$\varepsilon = f_1 (\mathrm{Re}, \mathrm{Ar}) \tag{4}$$

că

$$\left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta \mathrm{Re}}\right)_{\mathrm{Ar}} > 0,$$

Rezultă că

$$\frac{\mathrm{d}F_1}{\mathrm{d}\,\mathrm{Re}} = \left(\frac{\delta F_1}{\delta \mathrm{Re}}\right)_{\varepsilon} + \left(\frac{\delta F_1}{\delta \varepsilon}\right)_{\mathrm{Re}} \cdot \frac{d\varepsilon}{\mathrm{d}\,\mathrm{Re}}$$

se poate anula pentru o anumită valoare a numărului lui Reynolds (Re) sau a gradului de fluidizare $\left(\frac{w}{w_{min}}\right)$, valoare care depinde de

* În cazul fluidizării neomogene o parte din gaz străbate stratul sub formă de bule, iar particulele solide formează „pachete" de particule care, în acest domeniu de viteze, sînt stabile.

** În general, în domeniul de fluidizare caracterizat prin viteze ale gazului nu prea mari, nu se poate vorbi despre o circulaţie intensă a particulelor solide.

* Considerăm plauzibil ca, în acest domeniu, la fluidizarea pulberilor caracterizate prin valori însemnate ale forţelor interparticule, influenţa — asupra amestecării — a circulaţiei particulelor solide, în raport cu cea manifestată de mişcarea lor local-dezordonată, să fie mai puţin importantă.

** Relaţia (4) este valabilă şi pentru un strat fluidizat cvasiomogen cînd parametrii geometrici ai stratului (înălţimea şi diametrul) sînt constanţi.

numărul lui Arhimede (Ar) şi de parametrii geometrici ai stratului.

Reprezentînd grafic variaţia coeficientului de amestecare cu viteza gazului w, respectiv cu gradul de fluidizare W, se obţin curbele din fig. 2 şi 3. Acestea concordă calitativ, pentru porţiunea ascendentă a curbelor, cu datele experimentale obţinute de Brötz [8] şi Bart [9], care se referă, probabil, numai la acest domeniu.

★

Amestecarea solidului în strat fluidizat este deci un proces complex, care depinde în mod esenţial de domeniul hidrodinamic de fluidizare. Amestecarea solidului trebuie privită ca efect atît al circulaţiei de ansamblu, cît şi al mişcării local-dezordonate a particulelor. Profilul circulaţiei de ansamblu a particulelor este determinat în mod esenţial de profilul de viteză a gazului pe secţiunea transversală a coloanei. Cauza principală a mişcării local-dezordonate a particulelor trebuie căutată în orientarea şi intensitatea şocurilor mediului fluid asupra particulelor solide.

Folosind, pentru caracterizarea intensităţii de amestecare a particulelor solide, coeficientul de amestecare E_s — definit prin relaţia (1) — a putut fi stabilită dependenţa acestuia de viteza gazului, respectiv de gradul de fluidizare.

Pentru cazul luat în discuţie apare deci posibilitatea ca — obţinîndu-se informaţii complete, pe baza unor cercetări experimentale, despre cele două puncte critice puse în evidenţă pe curba $E_s = f(W)$ — să fie luată în consideraţie influenţa amestecării particulelor solide la stabilirea gradului optim de fluidizare.

Notaţii

E_s — coeficient de amestecare ;
u' — viteza de pulsaţie a particulelor solide în mişcarea lor local-dezordonată ;
λ — drumul mediu relativ parcurs de particule între două ciocniri succesive ;
ε — fracţia medie de goluri a stratului fluidizat ;
w — viteza medie a gazului ;
w_{min} — viteza minimă de fluidizare ;
$W = \frac{w}{w_{min}}$ — grad de fluidizare ;
$\mathrm{Re} \equiv \frac{wd}{\nu}$ — numărul lui Reynolds ;
$\mathrm{Ar} \equiv \frac{d^3 g(\gamma_s - \gamma_g)}{\nu^2 \gamma_g}$ — numărul lui Arhimede ;
d — diametrul particulelor ;
ν — viscozitatea cinematică a gazului;
g — acceleraţia gravitaţiei ;
γ_s — greutatea specifică a solidului ;
γ_g — greutatea specifică a gazului.

BIBLIOGRAFIE

1. Massimilla L. şi Westwater J. W., A. I. Ch. E. Journal, nr. 1, 1960.
2. Reman G. H., Chem. and Ind. *46*, nr. 3, 1955.
3. Martiuşin I. G., Dizertaţie M. I. H. M., 1952, Moscova.
4. Joffe I. I. şi Grigorov A. F., Him. prom., nr. 3, 1959.
5. Todes O. M. şi Bondareva A. K., Him. nauka i prom., nr. 2, 1957.
6. Ruckenstein E. şi Teoreanu I., Rev. Chim. *XI*, 1960, nr. 3, p. 137.
7. Teoreanu I., Rev. Chim., 1960, nr. 12, p. 691.
8. Brötz W., Chem. Ing. Tech. *24*, nr. 2, 1952, 60.
9. Bart R., Thesis M. I. T., 1950, citat 2.

SCURTE COMUNICĂRI

Al. Sauciuc, J. Sauciuc :

Cromatografia pe hîrtie a *N*-(pirolidinometil)-tetraciclinei

Lucrarea a fost efectuată în scopul verificării identităţii *N*-(pirolidinometil)-tetraciclinei (PMT) — obţinută printr-un procedeu original — cu produsul Reverin. Comportarea PMT la cromatografie pe hîrtie şi electroforeză pe hîrtie nu este descrisă în literatură.

Cromatogramele au fost efectuate prin tehnica descendentă, pe hîrtie Whatman nr. 4, în trei sisteme de solvenţi, în general folosite la separarea antibioticelor din clasa tetraciclinelor :

Solvent *a* : *n*-butanol saturat cu apă ; hîrtia tamponată la *p*H 3,0, cu fosfat de sodiu 0,3 *M* ; separă tetraciclinele între ele.

Solvent *b* : acetat de etil saturat cu apă ; hîrtia tamponată la *p*H 4,7 cu tampon Mc. Ilvaine.

Solvent *c* : piridină, benzen, nitrometan (3 : 10 : 20) saturat cu apă ; hîrtia tamponată la *p*H 3,4 cu tampon Mc. Ilvaine ; ultimii doi solvenţi separă produşii normali de epimeri.

Au fost cromatografiate cîte 5 μg din următoarele produse :

I. PMT — produsul romînesc.

II. PMT — produsul Reverin (extras cu cloroform şi precipitat cu eter).

III. Tetraciclină clorhidrat (pentru interpretarea rezultatelor).

Zonele au fost evidenţiate prin examinare în lumină ultravioletă.

Din cromatogramele prezentate în fig. 1 se constată următoarele :

— Solventul *b* nu permite separarea componenţilor (zonele concentrice de la start se datoresc separării capilare la aplicarea spoturilor).

— Solventul *a* separă produsele *I* şi *II* în cîte trei zone biologic active, dintre care una corespunde tetraciclinei (R_f 0,4), celelalte două fiind identice celor două produse comparate.

Existenţa cozilor formate la produsele *I* şi *II* se datoreşte probabil faptului că unul sau ambii componenţi „staţionari" se descompun în tetraciclină în cursul cromatogra-

fiei. Cromatogramele irigate bidimensional cu solvent *a* (fig. 2) confirmă această presupunere.

— Solventul *c* separă la produsele *I* şi *II* tetraciclină (R_f 0,7) epi-tetraciclină (R_f 0,27) şi două zona staţionară a tetraciclinei, cîte o zonă, deplasată spre catod cu 1,5 cm (în timp de trei ore). Acest lucru este în acord cu *p*H-ul punctului izoelectric al tetraciclinei (4,8) şi PMT (7,9).

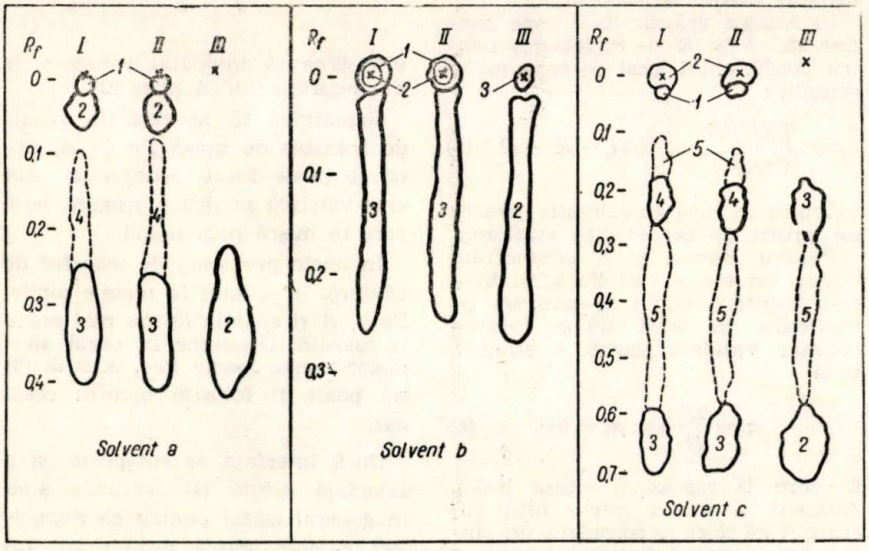


Fig. 1 :
1 — fluorescenţă galbenă intensă ; *2* — fluorescenţă brună-roşietică intensă ; *3* — fluorescenţă brună-roşietică slabă ; *4* — fluorescenţă brună-roşietică foarte slabă ; *5* — fluorescenţă brună-roşietică abia vizibilă.

zone „staţionare". Cozile între zonele tetraciclinei şi ale epimerului sînt în acord cu reversibilitatea reacţiei de epimerizare în clasa tetraciclinelor. Cozile la zonele epitetraciclinei la produsele *I* şi *II* sînt în acord cu constatarea că unul sau ambii componenţi „staţionari" se descompun în cursul cromatografierii.

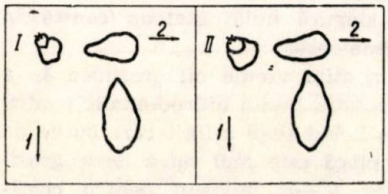


Fig. 2 :
1 — prima irigare ;
2 — a doua irigare.

Electroforeza a fost efectuată tot pe hîrtie Whatman nr. 4, la *p*H 4,7 (tampon Mc. Ilvaine) la o tensiune de 400 V şi curent de 0,6—0,7 mA.

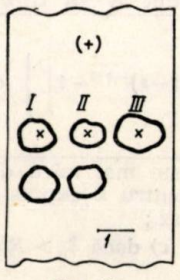


Fig. 3.

Din ionograma prezentată în fig. 3 se constată că tetraciclina este staţionară, iar cele două produse *I* şi *II* dau, pe lîngă

În concluzie, comportarea celor două probe de PMT la cromatografia pe hîrtie şi la electroforeza pe hîrtie este identică.

Condiţiile descompunerii PMT în tetraciclină precum şi probabilitatea ca în PMT tetraciclina să fie iniţial prezentă ca atare sînt în curs de studiere.

Lucrare executată în laboratorul serviciului de cercetări al Fabricii de antibiotice — Iaşi

J. Sauciuc, Al. Sauciuc : **Metodă rapidă pentru dozarea fierului în fermentaţia streptomicinei**

Cunoaşterea conţinutului în fier al lichidului de cultură este importantă pentru conducerea procesului de biosinteză a streptomicinei.

Reacţia cu sulfocianură alcalină nu poate fi aplicată direct, atît din cauza prezenţei ionilor de fosfat (Babko şi Filipenko) şi a unor produşi de metabolism care, complexînd fierul, stînjenesc reacţia de culoare, cît şi din cauza opalescenţei şi culorii proprii a lichidului de cultură.

Conform metodei propuse, complexul colorat este extras cu solvent organic (amestec de *n*-butanol-acetat de butil (1 : 1 vol). (Bernard şi colaboratorii săi folosesc un amestec de eter monobutilic al etilenglicolului şi eter etilic). Figura 1 prezintă variaţia extincţiei pentru diferite raporturi *n*-butanol-acetat de butil la extracţia unei soluţii care conţine 100 μg Fe în condiţiile metodei recomandate. O singură extracţie cu volum egal de solvent organic asigură extracţia completă a complexului colorat, asigurînd şi o stabilitate mare a coloraţiei (în 4 ore nu au fost sesizate scăderi ale extincţiei, iar după 24 ore, o reducere de circa 10%). Reacţia de culoare respectă legea Lambert-Beer pentru concentraţii ale probei de 10—200 μg Fe.

Rezultatele obţinute prin metoda propusă diferă cu ± 7% de cele obţinute prin mineralizarea prin calcinare a lichidului de cultură (diferenţele pot proveni din dificultatea recoltării probelor mici omogene).

Metoda de lucru : 100 ml lichid de cultură cu miceliu se acidulează cu 5 ml HCl conc., se fierb 15 min cu reflux şi se filtrează fierbinte ; din filtratul răcit, 2 ml se tratează într-o eprubetă cu 3 ml HCl *n*, 5 ml $SCNNH_4$ 5% şi 10 ml amestec *n*-butanol-acetat de butil ; după agitare timp de un minut şi separarea fazelor, stratul superior perfect limpede este fotometrat la fotometrul Pulfrich (filtrul S 50) sau FEK-M (filtru verde), în cuve de 0,5 cm, faţă de martor preparat prin extracţia cu butanol-acetat de butil, a amestecului de 2 ml apă, 3 ml HCl *n* şi 5 ml $SCNNH_4$ 5% (eventuala opalescenţă a fazei organice datorită separării apei în urma variaţiilor de temperatură se înlătură adăugînd o picătură de etanol la faza organică separată, sau prin centrifugare). Pe curba de etalonare construită se citeşte conţinutul în Fe al probei.

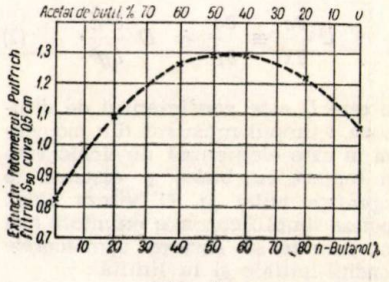


Fig. 1.

Lucrare executată în laboratorul serviciului de cercetări al Fabricii de antibiotice — Iaşi

E. Ruckenstein : **Transferul de căldură sau de masă în faza continuă de la o bulă care face parte dintr-un ansamblu**

În această notă ne propunem să examinăm influenţa pe care o exercită un ansamblu omogen de bule (sau picături) care se mişcă prin faza continuă asupra coeficientului de transfer de căldură sau de masă în faza continuă.

Să considerăm un ansamblu omogen de bule (sau picături) și fie ε fracția de volum ocupată de faza continuă. Ne putem deci imagina întregul sistem ca alcătuit dintr-o serie de cuburi, fiecare cub conținînd în mijlocul său o bulă. Pentru simplificarea calculului vom înlocui acest cub elementar cu o sferă echivalentă de rază R'. Între această rază R' și raza R a bulei există relația

$$R = R'(1 - \varepsilon)^{1/3} \qquad (1)$$

La periferia atmosferei de lichid din jurul fiecărei bule (deci pe suprafața situată la distanța R' de centrul bulei) vom considera concentrația cvasi-constantă și practic egală cu concentrația medie în lichid în regiunea respectivă. Subliniem faptul că această ipoteză simplificatoare este fundamentală pentru calculul nostru.

Vom examina, în special, cazul în care în lichid lipsesc impurități capilar active. După cum am menționat cu un alt prilej [1]), în acest caz componenta tangențială a vitezei relative a fazei continue în raport cu centrul bulei este diferită de zero la interfață și variază lent cu distanța la interfață (lichidul fazei continue alunecă pe suprafața bulei). Să considerăm un element de lichid care vine în contact cu bula la punctul de stagnare superior. Deoarece acest element de lichid alunecă pe suprafața bulei, concentrația c a componentului care se dizolvă satisface ecuația:

$$U\frac{\partial c}{\partial x} \equiv \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \qquad (2)$$

în care D este coeficientul de difuziune, t timpul măsurat din momentul în care elementul de lichid vine în contact cu bula, y distanța la suprafața bulei și U viteza bulei. Ipoteza simplificatoare enunțată mai sus permite să scriem următoarele condiții inițiale și la limită:

$$c = C \text{ pentru } t = 0$$

$$c = C_i \text{ pentru } y = 0$$

$$c = C \text{ pentru } y = R' - R = R\{(1-\varepsilon)^{-1/3} - 1\} \qquad (3$$

Deși soluția ec. (2) pentru condițiile inițiale și la limită (3) se poate obține ușor, preferăm să folosim o metodă de calcul aproximativă care conduce la un rezultat extrem de simplu. Această metodă aproximativă constă în următoarele:

a) atîta vreme cît adîncimea de pătrundere prin difuziune δ, pe care o evaluăm cu ajutorul expresiei $\delta \approx 3(Dt)^{1/2}$, satisface inegalitatea $\delta < R' - R$, folosim pentru coeficientul local de transfer de masă ecuația:

$$k = \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}, \qquad (4)$$

care este valabilă pentru difuziunea într-un mediu semi-infinit.

b) pentru valorile lui t care conduc la $\delta \geqslant R' - R$, folosim pentru coeficientul local de transfer k ecuația:

$$k = \left(\frac{D}{\pi t_c}\right)^{1/2}, \qquad \delta_{t=t_c} = R' - R \qquad (5)$$

valabilă în mod aproximativ pentru un profil de concentrații staționar.

Pentru durata τ a contactului dintre un element de lichid și bulă (sau pentru spațiul x_0 parcurs pe verticală în acest timp) folosim ecuația valabilă pentru o singură bulă

$$\tau = \frac{2R}{U} \text{ sau } x_0 = 2R, \qquad (6)$$

în care U reprezintă viteza bulei. Autorul a arătat într-o altă lucrare [2]) că dacă se consideră un singur lanț vertical de bule, timpul τ poate fi evaluat cu ajutorul ecuației:

$$\tau = \frac{2R}{U\left[1 - 2\left(\frac{R}{L}\right)^3\right]}, \qquad (7)$$

(în care L reprezintă distanța dintre centrele a două bule succesive), care nu conduce la rezultate esențial diferite de cele date de ecuația (6). Remarcăm că luarea în considerație cu ajutorul unui calcul asemănător aceluia din [2]) și a vecinilor de pe orizontală, face ca rezultatul care se obține cu ajutorul ecuației (6) să fie și mai apropiat de realitate.

Pentru valoarea medie $\bar{k}$ a coeficientului de transfer de masă pe durata τ se obțin ecuațiile:

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{2R\bar{k}}{D} = \frac{4}{\pi}\mathrm{Pe}^{1/2} \text{ dacă } \mathrm{Pe} \equiv \frac{2RU}{D} \geqslant \frac{36}{[(1-\varepsilon)^{-1/3} - 1]^2} \equiv A \qquad (8)$$

$$\mathrm{Nu} = \frac{6}{\sqrt{\pi}\left((1-\varepsilon)^{-1/3} - 1\right)}\left\{1 + \frac{\mathrm{Pe}}{36}\left[(1-\varepsilon)^{-1/3} - 1\right]^2\right\} \text{ dacă } \mathrm{Pe} < A. \qquad (9)$$

Ecuația (9) se poate scrie și sub forma $\mathrm{Nu} = \varphi\left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2}\mathrm{Pe}^{1/2}$ unde $\varphi = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{t_c}{\tau}\right)\left(\frac{\tau}{t_c}\right)^{1/2}$, iar cel de al doilea factor coincide cu cel dat de ecuația (8). Deoarece calculul numeric arată că φ devine suficient de diferit de unitate, începînd de la

$$\frac{t_c}{\tau} = \frac{1}{3},$$

este bine să înlocuim valoarea 36 din expresia lui A prin 12.

Remarcăm că în cazurile uzuale de transfer de masă $\mathrm{Pe} > A$, așa că se poate folosi ecuația (8) care este valabilă pentru o singură bulă care se mișcă prin lichid.

În unele probleme de transfer de căldură, în special în metale topite, $\mathrm{Pe} < A$ și ecuația (8) nu mai poate fi folosită. Deoarece în cazul spumelor ε este foarte mic, ecuația (8) nu poate fi folosită nici în acest caz.

Dacă interfața se comportă ca o interfață solidă (și lucrurile stau în general astfel pentru că impurități capilar active de ordinul lui 10^{-5} moli/l sînt suficiente pentru a conduce la o astfel de comportare) trebuie să ținem seama și de profilul de viteze care se formează în elementele de lichid. Efectuăm în acest caz calculul cu ajutorul unei metode extrem de aproximative, folosită în prealabil de autor [1]) în legătură cu transferul de masă de la o singură bulă. Metoda constă în următoarele:

a) atîta vreme cît grosimea δ_h a stratului limită hidrodinamic pentru un lichid semi-infinit care curge pe o placă este mai mică decît grosimea $R'—R$, folosim pentru coeficientul local de transfer k expresia valabilă pentru un fluid semi-infinit;

b) dacă $\delta_h > R'—R$, însă grosimea stratului limită de difuziune δ_d pentru un strat de fluid de grosime $R'—R$ care curge pe o placă este mai mică decît $R'—R$ folosim pentru k expresia valabilă în acest caz;

c) dacă $\delta_h > R'—R$ și $\delta_d > R'—R$, folosim pentru k expresia $k \approx \frac{D}{R'-R}$

Valoarea medie $\bar{k}$ se determină pe distanța $x_0 = 2R$. Detalii vor fi date în lucrarea *in extenso*.

1) E. Ruckenstein, Rev. Chim. nr. 10, 1959, p. 500 și p. 757.

2) E. Ruckenstein, Chem. Eng. Science 10, 1959, p. 22.

M. Triculescu: **Determinarea iodometrică a ionului CN^- din fero- şi fericianuri**

Pigmentul denumit uzual albastru de fier este o ferocianură ferică ce conţine o cantitate mică de fericianură feroasă. Fiind rezistent faţă de acizi, este mult utilizat în industria de vopsele.

Aprecierea calităţii lui se face după conţinutul în fier total, fier complexat şi fier necomplexat.

Fierul complexat se determină după conţinutul de grupe CN din produs, operaţie destul de anevoioasă. Metoda clasică preconizează determinarea ionilor CN^- prin precipitare cu o soluţie titrată de azotat de argint. In acest scop soluţia neutră de albastru de fier se tratează cu un exces de soluţie titrată de azotat de argint, slab acidulată cu acid azotic, şi se aduce la un volum determinat. O parte alicotă din soluţia filtrată printr-un filtru uscat se titrează cu o soluţie titrată de tiocianat de amoniu, folosind alaun feric drept indicator. După cantitatea de azotat de argint determinată astfel se calculează excesul de reactiv adăugat, respectiv cel combinat cu cianura. Metoda necesită mult timp, iar punctul de viraj este greu de stabilit, din cauza formării precipitatului a cărui culoare nu se schimbă brusc.

Metoda prezentată în articolul de faţă se bazează pe următorul principiu: oxidul galben de mercur descompune uşor ferocianura ferică (sau fericianura feroasă), iar cianura de mercur rezultată din reacţia:

$$[Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 9HgO + 9H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 9Hg(CN)_2 + 4Fe(OH)_3 + 3Fe(OH)_2$$

şi separată prin filtrare este trecută prin titrare cu o soluţie de iod 0,1 *n* într-un complex tetraiodomercuric, incolor. Excesul de iod colorează soluţia în galben deschis, ceea ce determină sfîrşitul titrării.

Pentru a mări viteza de reacţie între cianura mercurică şi iodul din soluţie se adaugă carbonat acid de sodiu, care are rolul de a mări gradul de disociere a cianurii de mercur.

Solubilizarea cianurii mercurice este, de asemenea, mărită printr-un mic adaus de amoniac, care favorizează în acelaşi timp formarea precipitatului de hidroxizi de fier într-o formă granuloasă, care se filtrează uşor şi se spală rapid.

Din precipitatul, ce conţine hidroxizi de Fe^{III} şi Fe^{II} separat prin filtrare, se determină fierul total după una din metodele cunoscute. Din acesta se calculează apoi fierul necomplexat.

Pe baza acestor consideraţii a fost elaborată următoarea metodă de lucru:

O cantitate de 1 g pigment, cîntărită la balanţa analitică, se amestecă cu 2 g oxid galben de mercur. Se adaugă 75 ml apă şi se fierbe totul timp de 5—10 min, cînd culoarea trece din albastru în brun. Se adaugă 2—3 ml amoniac (soluţie 5%) se agită şi se lasă 10 min să se depună precipitatul, care apoi se filtrează şi se spală cu apă fierbinte.

Precipitatul se păstrează pentru determinarea fierului total.

Filtratul cu apele de spălare se culeg într-un balon cotat de 250 ml şi se completează cu apă distilată pînă la semn. După agitare se scot cu o pipetă 10 ml într-un flacon conic cu dop rodat, se adaugă 2 g carbonat acid de sodiu solid şi circa 400 ml apă. Se titrează cu o soluţie de iod 0,1 *n* pînă cînd culoarea soluţiei trece din incolor în galben-deschis.

1 ml iod 0,1 *n* corespunde la 0,0013009 g CN sau 0,001766 g.

Metoda permite o dozare rapidă a ionului CN^- din pigmentul citat sau din alte cianuri complexe, fiind utilă pentru laboratoarele de producţie din sectorul pigmenţi-vopsele.

M. Baltac: **Contribuţii la analiza insecticidelor din grupa aldrinului**

Compuşii policloruraţi derivaţi de la terpene: aldrinul, dieldrinul şi endrinul se folosesc în protecţia plantelor, ca insecticide, pe scară din ce în ce mai mare.

Analiza chimică a acestor compuşi poate fi efectuată prin determinarea clorului total; a fost încercată calcinarea cu oxidanţi alcalini, reducerea cu sodiu şi alcool izopropilic (Stepanov) şi reducerea cu hidrat de hidrazină în prezenţa paladiului (Busch), dar toate aceste metode au dat valori mai mici decît cele teoretice. Metoda reducerii cu amidură de sodiu, prin dizolvarea sodiului în amoniac lichid, este tot mai mult utilizată pentru determinarea clorului total din combinaţiile organice. Această metodă a fost aplicată de A. Velniceriu şi L. M. Gavăt (vezi Revista de Chimie nr. 10, 1959) cu rezultate bune la analiza unor preparate fitofarmaceutice diferite. In cazul compuşilor din grupa aldrinului, din lipsa unui solvent potrivit, metoda aceasta nu a dat însă rezultate satisfăcătoare.

Pentru dizolvarea acestor compuşi cu structură terpenică a fost utilizat un solvent cu constituţie chimică analogă, şi anume uleiul de terebentină. Încercările prealabile au arătat că, în cazul folosirii uleiului de terebentină, reducerea este cantitativă, atît compuşii din clasa aldrinului, cît şi derivaţii lor de reducere fiind dizolvaţi de acesta. A fost utilizată amidura de sodiu gata preparată, aflată în comerţ ca reactiv (conc. 90—95%), pentru a evita necesitatea procurării şi manipulării amoniacului lichid.

TABELA 1

Substanţă activă	Preparat	Tipul preparatului	Conţinut indicat, %	Extras, %	Clor total în extras, %	Compus activ determinat		Media, %
						în extras, %	în produs, %	
Aldrin, 58,3% Cl	I	Pulbere	40	40,16*	57,97	99,47	39 94	
					57,73	99,06	39,78	39,79
					57,56	98,78	39,67	
	II	Pulbere	25	25,80*	57,06	97,91	25,26	
					57,53	98,72	25,46	25,39
					57,53	98,72	25,46	
	III	Pulbere	—	27,60*	57,20	98,16	27,09	
					56,80	97,47	26,90	27,01
					57,10	97,98	27,04	
	IV	Pulbere	20	20,60*	57,55	98 75	20,34	
					57,12	98,01	20,19	20,23
					57,04	97,93	20,17	
	V	Pulbere	20	20,50*	58,30	100,00	20,50	
					58,30	100,00	20,50	20,45
					58,20	99,87	20,37	
Dieldrin, 55,9% Cl	I	Soluţie	20	22,65**	54 68	97,99	22,19	
					54,69	98,50	22,20	22,27
					55,26	99,03	2 ,43	
Endrin, 55,9% Cl	I	Soluţie	20	28,69**	42,31	75,82	21,75	
					42,49	76,14	21,84	21,74
					42,11	75,47	21,65	

Derivaţia standard relativă s = 0,37%

* Extras în eter etilic.

** Extras în eter de petrol.

Pe baza încercărilor efectuate, a fost stabilit următorul procedeu: într-un balon de 250 ml cu gît rodat se cîntăresc prin diferență 0,10—0,15 g substanță de analizat. Se adaugă 5 ml ulei de terebentină și se agită balonul pînă la dizolvare completă, avînd grijă ca soluția să nu se ridice pe perete. Se adaugă 1,5 g amidură de sodiu bine pulverizată în mojar. Balonul, acoperit cu o sticlă de ceasornic, se agită ușor. Se încălzește apoi 30 min la reflux pe baia de nisip, agitînd din cînd în cînd. După răcire au fost adăugați 100 ml apă și se fierbe 2—3 min. Se lasă să se răcească și după aceea se acidulează în prezența hîrtiei lackmus cu acid azotic 20%. Se filtrează prin filtru rapid în balon cotat de 250 ml, se spală bine reziduul și hîrtia de filtru cu apă distilată. Se aduce la semn soluția apoasă, în așa fel ca uleiul de terebentină să fie deasupra semnului. Se pipetează 100 ml soluție apoasă, în care se determină ionul clor prin titrare cu azotat de argint. În acest scop a fost utilizată metoda potențiometrică. Paralel se efectuează și o probă martor de reducere pentru a compensa eroarea datorită urmelor de cloruri din reactivi.

Lucrînd în modul descris, au fost obținute rezultate foarte concordante (tabela 1). Eroarea medie a determinărilor, exprimată prin deviația standard relativă, este de 0,37%. În consecință, tehnica propusă permite să se analizeze compușii policloruraţi din grupa aldrinului cu o precizie destul de mare pentru controlul tehnic al produselor.

Institutul de cercetări agronomice al Academiei R.P.R.
Laboratorul de fungicide-insecticide

M. F. Rădulescu, A. Bențea:

Dozarea gravimetrică a sodiului sub formă de piroantimoniat acid de sodiu cu ajutorul acetonei

După cum se știe, reacția dintre sodiu și piroantimoniat acid de potasiu este folosită în mod curent la identificarea sodiului. În prezenta lucrare se arată posibilitatea aplicării acestei reacții la dozarea sodiului, folosind acetona pentru îndepărtarea apei. Întrucît la un adaos prea mare de acetonă la soluția de piroantimoniat acid de potasiu aceasta devine opalescentă, s-a stabilit că proporția maximă de acetonă trebuie să fie 10% pentru ca soluția să rămînă transparentă.

Reactivi folosiți. Soluția de piroantimoniat acid de potasiu: 22 g piroantimoniat acid de potasiu se dizolvă într-un litru apă, se adaugă 35 ml soluție KOH 10% și se filtrează.

Modul de lucru. Soluția de analizat ce conține numai ioni de metale alcaline (Na, K) în prezență de metiloranj se verifică pentru a nu fi acidă și, dacă este cazul, se neutralizează cu o soluție de KOH 10%. Se adaugă, sub amestecare (dar fără a se freca pereții paharului cu bagheta) un volum de două ori mai mare de soluție de piroantimoniat; apoi acetonă pură, în volum corespunzător cu 10% din volumul soluției de piroantimoniat. Se lasă precipitatul să se depună 1—2 ore și se filtrează. În caz că filtrarea se face a doua zi, adică după mai mult de 8 ore, se folosește un volum pe jumătate de acetonă. Filtrarea se face prin creuzet filtrant G_4 în prealabil cîntărit. Precipitatul se spală cu circa 150 ml apă ce conține 10%, respectiv 5% acetonă și apoi de două ori cu acetonă pură, în condițiile prevăzute în „Dozarea gravimetrică de cationi și anioni, fără calcinare, prin îndepărtarea apei cu acetonă" *) și se usucă în etuvă la 60—75°C timp de ½ oră. Se răcește în exsicator și se cîntărește după 15 min.

$$Na\% = \frac{a \times 0{,}09711}{V} \cdot 100$$

în care:

a este greutatea piroantimoniatului acid de sodiu, în g;

V — volumul soluției de analizat, în ml;

0,09711 — factorul de transformare a piroantimoniatului acid de sodiu în sodiu.

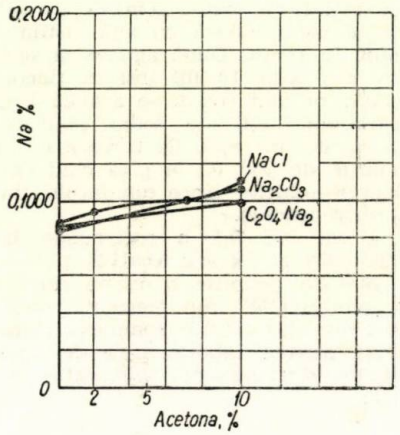


Fig. 1. Influența acetonei.

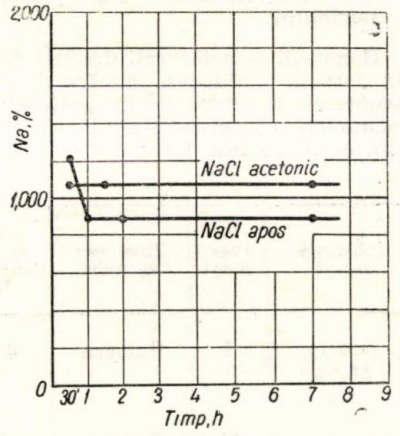


Fig. 2. Influența duratei de uscare (la precipitare din soluție NaCl cu 1% Na).

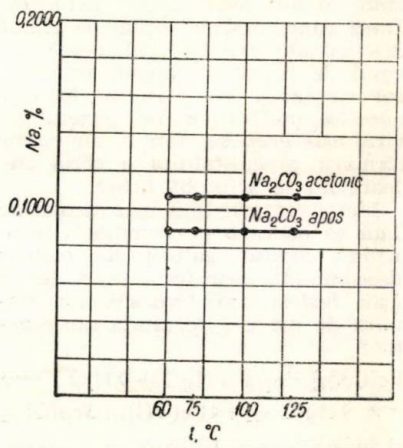


Fig. 4. Influența temperaturii de uscare.

*) Rădulescu M. F., Revista de Chimie nr. 11/1954, p. 562.

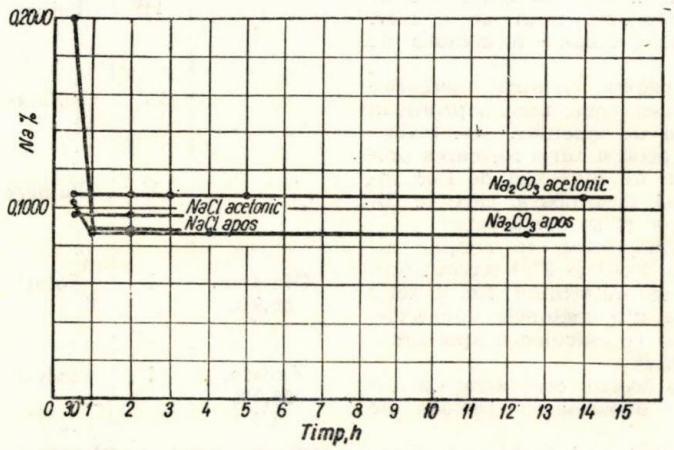


Fig. 3. Influența duratei de uscare (la precipitare din soluții de NaCl și Na_2CO_3 cu 0,1% Na).

Dozările sodiului au fost efectuate pe soluții de NaCl, Na_2CO_3, $Na_2C_2O_4$ p. a. (0,1—1%). În cele 37 dozări s-au urmărit: influența acetonei (fig. 1), influența agitării, influența duratei de repaus dintre precipitare și filtrare; influența duratei de uscare (fig. 2 și 3), influența temperaturii de uscare (fig. 4). S-a ajuns la următoarele concluzii:

— Prezența acetonei este absolut indispensabilă pentru dozarea sodiului ca piroantimoniat de sodiu, întrucît în lipsa acetonei erorile în minus pot fi de 2—10 ori mai mari.

— Durata de uscare de $^1/_2$ oră este suficientă numai în prezența acetonei.

— Agitarea (nu frecarea pereților cu bagheta) este necesară pentru a determina formarea cristalelor pure (fără agitare cristalele înglobează impurități, obținîndu-se rezultate mai mari decît cele reale).

— Pentru o durată de repaus a precipitatului de 2—6 ore se recomandă un adaos de 10% acetonă, iar la peste 8 ore, un adaos de 5% acetonă.

— Precipitatul de piroantimoniat acid de sodiu poate fi uscat pînă la 125°C fără să piardă apa de cristalizare sau să se descompună.

DOCUMENTARE

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

DESCOPERIREA ANTIHIPERONULUI POZITIV

La Institutul de cercetări nucleare din Dubna (U.R.S.S.), un colectiv internațional a descoperit antihiperonul pozitiv. Această nouă particulă elementară a fost găsită după examinarea a 40 000 fotografii asupra traseului particulelor dintr-o cameră cu bule bombardate cu particule de la un microfazotron de energie înaltă. Antihiperonul pozitiv are o masă de circa 2 300 electroni și o perioadă de înjumătățire de 10^{-10} s. El se dezintegrează într-un antineutron și un π-mezon pozitiv.

Cercetarea proprietăților antihiperonului pozitiv va putea da importante indicii asupra structurii și legilor particulelor elementare, permițînd elaborarea unei cuprinzătoare teorii asupra acestora.

02—1—008

UN NOU MATERIAL DE CONSTRUCȚIE: BERILIUL

În prezent, beriliul este utilizat mai ales ca moderator și reflector în reactoarele nucleare, domeniu în care este net superior aproape tuturor metalelor datorită greutății sale atomice scăzute și secțiunii mici de absorbție a neutronilor. De aceea, beriliul este întrebuințat ca înveliș al barelor de combustibil la reactoare atomice răcite cu gaze care lucrează la temperatură de 450—600°C. Recent, sfera de utilizare a beriliului a fost lărgită, proprietățile fizice făcîndu-l apt pentru diverse construcții metalice.

Sînt în special importante greutatea specifică mică, punctul de topire ridicat și rezistența la oxidare pînă la circa 600°C, conductibilitatea termică și căldura specifică ridicată și căldura de topire deosebit de mare (260 cal/g); aceste proprietăți indică beriliul ca un material foarte potrivit pentru construcția avioanelor, rachetelor și a proiectilelor ultrasonice. Piesele din beriliu obținute prin sinterizare au o stabilitate dimensională excelentă la temperaturi înalte.

Folosirea beriliului este îngreunată din cauza prețului încă ridicat, a ductilității reduse și a toxicității. Se pare că ductilitatea va putea fi îmbunătățită prin anumite adaosuri; de altfel, aliaje foarte răspîndite (Al-Zn-Mg) au ductilitate redusă.

Toxicitatea beriliului, în special în metalurgia de sinterizare, constituie încă o problemă foarte dificilă. Concentrația admisă de beriliu în aer la locul de muncă nu trebuie să depășească 2 milionimi de g/m³.

02—1—009

NOI IZOTOPI RADIOACTIVI

Recent au fost identificați trei noi izotopi radioactivi, ^{63}Co, ^{75}Ga și ^{81}As. Acești izotopi au fost obținuți prin bombardarea elementelor respective naturale cu ajutorul unui betatron de 25 MeV, folosind o tehnică specială. Perioadele de înjumătățire măsurate sînt următoarele:

^{63}Co 52' ± 5'; ^{75}Ga 120' ± 12'; ^{81}As 31' ± 2'.

02—1—010

FOLOSIREA ITRIULUI ÎN ALIAJE DE OȚEL

Prin folosirea itriului drept compus în aliaj au fost obținute însemnate progrese în privința îmbunătățirii rezistenței oțelurilor speciale la oxidarea la temperaturi înalte. Oțelul inoxidabil care conține 25% crom, cu un adaos mic de itriu, rezistă la oxidare pînă la temperatura de 1 357°C. Același aliaj, fără adaos de itriu, nu rezistă decît cel mult la 1 080°C.

Prin combinarea acestui aliaj cu 3% aluminiu la 1 412°C, pe suprafața metalică se formează o peliculă de oxid dură și rezistentă la șocuri termale. Obținerea și prelucrarea acestui aliaj este însă încă dificilă.

02—1—011

O NOUĂ METODĂ DE OBȚINERE A ACIDULUI FOSFORIC

A fost elaborată o nouă metodă de obținere a acidului fosforic din fosfat de calciu și acid clorhidric, în loc de acid sulfuric. Această metodă este rentabilă acolo unde se dispune de acid

clorhidric ieftin sau deşeu (de exemplu de la clorurarea substanţelor organice).

Spre deosebire de metodele cunoscute, se formează ca produs secundar solubil clorura de calciu; acidul fosforic este extras din amestecul de reacţie cu ajutorul unui dizolvant organic. În faza apoasă rămîne clorura de calciu şi excesul de acid clorhidric. Separarea are loc în contracurent. Acidul fosforic obţinut după spălare, distilare şi extracţie are concentraţia de 80%.

02—1—012

Agrochimie

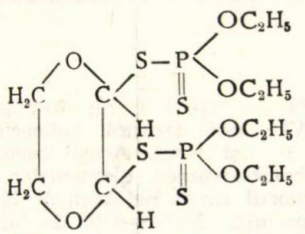
INGRAŞAMINT COMPLEX A fost elaborat un procedeu de obţinere a unui îngrăşămînt complex pe bază de uree şi sulfat de amoniu. Procedeul poate fi aplicat, fie în şarjă, fie în funcţionare continuă. Procedeul continuu are loc într-un vas de reacţie în care se introduc acid sulfuric, amoniac şi o soluţie de uree. Produsul finit obţinut, pe măsura adăugării materiilor prime, este un îngrăşămînt cu acţiune rapidă, stabil la înmagazinare şi uşor de manipulat.

02—6—001

ANTIGERMINANT IZOPROPIL-*N*-(3-CLORFENIL)-CARBAMAT În soluţie 0,25—0,5% aplicată prin stropire sau imersie inhibă încolţirea cartofilor timp de un an la temperatură de 12—13°C. Acest compus poate fi întrebuinţat şi ca ierbicid.

02—6—002

UN NOU INSECTICID A fost sintetizat un nou ester al acidului tiofosforic, denumit Delnav, care este un insecticid foarte eficace. Noul compus are următoarea formulă structurală:

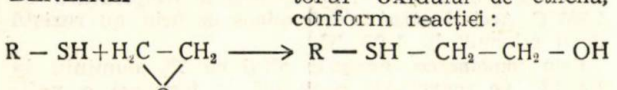


Delnav-ul este neurotoxic, inhibînd cholimesteraza. Toxicitatea este relativ redusă pentru mamifere.

02—6—003

Chimie organică

O NOUĂ METODĂ DE DESULFURARE A BENZINEI Mercaptanii pot fi eliminaţi din benzină cu ajutorul oxidului de etilenă, conform reacţiei:



Deoarece această reacţie este foarte lentă, se adaugă concomitent la masa de reacţie o soluţie alcalină de fenol, care serveşte drept catalizator. În urma acestui adaos timpul de reacţie este de circa 5 min.

Rafinarea benzinei este efectuată într-o coloană cu umplutură în care soluţia de fenol circulă în contracurent faţă de benzină, la care se adaugă, înainte de a intra în coloană, oxid de etilenă lichid.

02—2—001

OBŢINEREA POLIPROPILENEI CU AJUTORUL CATALIZATORILOR DE TIP ZIEGLER În vederea obţinerii polipropilenei s-a cercetat posibilitatea de folosire a clorurilor de crom anhidre cu trietil-aluminiu şi triizobutil-aluminiu. S-a constatat că triclorura de crom a format un catalizator eficace cu compuşii de trialchilaluminiu, însă diclorura de crom a fost ineficace. Polipropilena obţinută a avut o greutate moleculară înaltă, conţinînd catene laterale.

Catalizatorul modificat cu crom are o acţiune similară cu cel obţinut cu ajutorul triclorurii de titan, însă este mai puţin activ. În general clorura cromică este un cocatalizator cu următoarele avantaje: nu este atacată de aer, se manipulează uşor şi preţul de cost este redus.

02—2—002

DETERGENŢI SINTETICI Fracţiunea care rezultă la distilarea ţiţeiului avînd intervalul de fierbere 250—350°C este dearomatizată cu ajutorul oleumului. Produsul rezultat se transformă la presiunea atmosferică şi la temperatura de 140°C într-un amestec de hidroperoxizi, din care prin tratare cu bisulfit de sodiu rezultă alchilsulfonaţi de sodiu. Aceştia se dizolvă uşor în apă şi apă sărată, au o putere de umectare satisfăcătoare, spumează slab şi sînt agenţi de spălare foarte buni.

Ca produse secundare la oxidare se formează acizi graşi, care se extrag din amestecul de reacţie sub formă de săpunuri de sodiu uşor solubile în apă şi rezistente la apă dură; de aceea, ele pot fi folosite în amestec cu alchilsulfonaţii.

02—2—003

OBŢINEREA ACIDULUI TEREFTALIC DIRECT DIN BENZEN Prin încălzirea benzenului cu CO_2 la 410°C şi 1 400 at, în prezenţă de catalizatori cu Zn sau Cd (de exemplu fluorură de cadmiu) şi a unor compuşi care se combină cu acizi (carbură de aluminiu sau carbonat de potasiu), se formează o soluţie care conţine acid tereftalic. Durata reacţiei este de 16 ore.

Benzenul neintrat în reacţie este separat prin filtrare, iar reziduul extras cu apă fierbinte; din soluţie, se obţine acidul tereftalic prin acidulare cu acid clorhidric. Din 300 g benzen se obţin 7,15 g acid tereftalic şi circa 2 g alţi acizi aromatici solubili în apă.

02—2—004

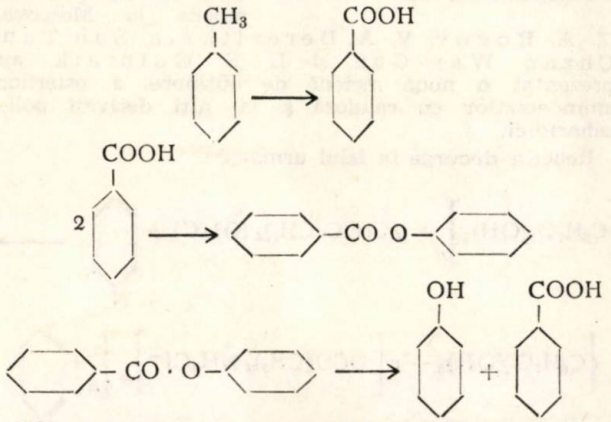
REACTIVI ORGANOFOSFORICI PENTRU EXTRACŢIA METALELOR Compuşii organofosforici, dioxi-β-difosfinici. respectiv bis-fosfinil metanele disubstituite, avînd formula generală $R_2P(O)CH_2(O)PR_2$, pot fi folosiţi la extracţia metalelor din soluţii apoase. Ei sînt mult mai eficace decît agenţii similari cunoscuţi pînă în prezent. De exemplu bis-(di-*n*-hexil-fosfinil)- metanul HDPM poate fi folosit la extractia aurului, bismutului, toriului şi uraniului din soluţii care conţin acid azotic sau acid clorhidric. Alţi compuşi similari obţinuţi sînt bis-(dimetil-fosfinil)-metan, bis-(bis-2-etil-butil-fosfinil)-metan şi bis-(diciclohexil-fosfinil)-metan.

Sinteza acestor compuşi are loc în patru faze. HDPH poate fi obţinut printr-o variantă îmbunătăţită a reacţiei Nylen, rezultînd compusul intermediar bis-(dialcoxi-fosfinil)-metanul, care se hidrolizează la acidul respectiv, bis-(dihidroxi-fosfonil)-metan. Acidul se clorurează cu pentaclorură de fosfor, iar clorura acidă formată reacţionează cu compusul Grignard, bromură de *n*-hexil-magneziu.

02—2—005

ACCELERAREA VITEZEI REACȚIEI DIENICE Viteza reacției dienice Diels—Alder poate fi foarte mult accelerată prin folosirea clorurii de aluminiu drept catalizator. Antracenul reacționează cu anhidrida maleică în prezența unei cantități echimoleculare de $AlCl_3$ în diclormetan la temperatura camerei, în 90 s, cu un randament de 100%. Formarea aductului fără catalizator, la aceeași temperatură, cu un randament de 95%, durează 4 800 h. Reacția Diels-Alder catalizată între antracen și *p*-benzochinonă dă un bis-aduct necunoscut pînă în prezent. Ea este însă limitată de faptul că, pe de o parte, anumiți compuși dienici și dienofili sînt instabili în prezența clorurii de aluminiu, iar pe de altă parte, în anumite cazuri, are loc cu preferință reacția Friedel Crafts. 02—2—006

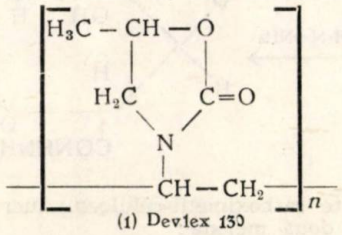
OBȚINEREA FENOLULUI DIN TOLUEN Prin oxidarea catalitică a toluenului se obține acid benzoic, care în stare topită, în prezența unui catalizator din săruri de cupru avînd ca promotor cobalt sau mangan, se transformă la 220—250°C în benzoat de fenil. Prin hidroliza acestuia se formează fenol și acid benzoic, care este reintrodus în procesul de fabricație:



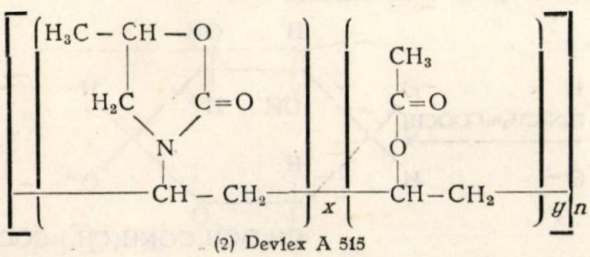
La acest procedeu nu rezultă nici un deșeu sau produs secundar. Randamentul în fenol este de ~ 85%.

Este în construcție o fabrică, care va produce fenol conform acestui procedeu; ea va intra în producție în anul 1962. 02—2—007

COMPUȘI DE COMPLEXARE MACROMOLECULARĂ Compușii polimeri macromoleculari, poli-*N*-vinil-5-metil-2-oxazolidinonă (1) și un copolimer din aceeași oxazolidinonă și acetat de vinil (2) sînt hidrosolubili și pot fi folosiți pentru modificarea solubilității, volatilității, stabilității și toxicității unui număr mare de compuși organici și anorganici. Polimerul (1) are o capacitate de complexare mai pronunțată decît polimerul (2). Dintre derivații acestora complexul cu fenol al polimerului (1) este greu solubil în apă (0,4%), nu are miros fenolic și are același efect bactericid ca fenolul. Complexul cu iod este mai solubil în apă decît iodul liber, nu irită pielea, fiind la fel de activ ca dezinfectant. Fungicidele și insecticidele complexate cu polimerii de mai sus reduc efectul fitotoxic al acestora fără a schimba eficacitatea lor. 02—2—008



(1) Devlex 130



(2) Devlex A 515

UN NOU AGENT DE CLORURARE Clorura de triclormetansulfonil este un agent de clorurare prin reacția de formare de radicali liberi. Ea reacționează în prezența razelor actinice sau a peroxidului de benzoil, dînd compuși cloruranți, cloroform și bioxid de sulf. Dintre compușii care pot fi cloruranți cu noul agent de clorurare fac parte: toluenul, etilbenzenul, xilenii, *p*-brom-toluenul, ciclohexanul, *n*-hexanul, *n*-heptanul și alcoolul butilic secundar. 02—2—009

OBȚINEREA CICLOHEXANONOXIMEI PRIN OXIDAREA CATALITICĂ A CICLOHEXILAMINEI CU H_2O_2 După un nou procedeu se obține ciclohexanon-oxima direct din ciclohexil-amină prin oxidarea catalitică cu perhidrol în prezența sărurilor acizilor wolframic, molibdenic și uranic cu metale alcaline, sau cu ciclohexil-amină. Reacția este exotermă și se oprește în fază apoasă la o conversie de 50%, formîndu-se un produs de adiție a ciclohexanon-oximei cu ciclohexil-amina, în proporție stoechiometrică:

$$2\,C_6H_{11}NH_2 + 2H_2O_2 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HON \cdot C_6H_{10} + 3H_2O$$

Reacția trebuie deci să aibă loc în prezența unor solvenți organici miscibili cu apa, ca de exemplu metanolul, care împiedică precipitarea compusului de adiție. Dacă se lucrează cu un exces de perhidrol, la temperatură de 15°C și în prezența de 2% mol. wolframat se obține un randament de circa 100%. Se adaugă un stabilizator în vederea inhibării descompunerii perhidrolului.

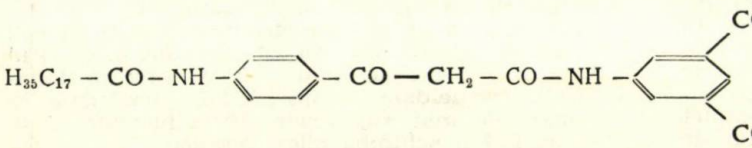
Ciclohexanon-oxima este produsul intermediar la obținerea caprolactamei, respectiv a perlonului. 02—2—010

Macromolecule

OBTINEREA COMPONENTELOR INTERMEDIARE PENTRU FILME COLORATE Institutul de cercetare pentru industria chimică organică și pentru mase plastice din R.P.U. a elaborat metodele de obținere a componentelor intermediare necesare filmului colorat și anume pentru galben, purpuriu și verde-albăstrui.

Componenta pentru galben, acidul *p*-stearilaminobenzoilacetanilid-3 5-dicarboxilic a fost obținut din acidul *p*-nitrobenzoic prin intermediul clorurii acestui acid; cu ajutorul esterului acetil-acetic, s-a sintetizat esterul *p*-nitrobenzoil-acetic, care apoi condensează cu esterul dimetil al acidului 5-amino-izoftalic, obținut din *m*-xilen. Prin condensarea celor două componente se formează esterul dimetilic al aci-

dului *p*-nitrobenzoil-acetanilido-3,5-dicarboxilic care prin saponificarea esterului, reducerea grupei nitro şi prin condensarea grupei aminice rezultate la reducere cu clorura acidului stearilic trece în produsul final :



Componenta pentru culoarea purpuriu, care este 1-(4'-fenoxi-3'-sulfoacido)-3-heptadecil-pirozalona-5, a fost obţinută din acid *p*-nitro-clorbenzen-*o*-sulfonic, care a fost condensat cu fenolat de sodiu ; grupa nitro a fost redusă în amină, care a fost diazotată, iar grupa diazo a fost din nou redusă în grupa hidrazo prin condensarea esteru'ui steroil-acetic cu acidul *p*-fenoxi-fenilhidrazin-3-sulfonic.

Componenta pentru culoarea verde-albăstruie a fost sintetizată din octadecilamină şi esterul fenolic al acidului 1-oxi-2-naftoic. Prin sulfonarea produsului intermediar a fost obţinut 4-sulfoacidul octadecilamidei acidului 1-oxi-2-naftoic.

Componentele de mai sus conţin pe de o parte grupe care cauzează solubilitatea componentei în apă (COOH sau SO_3H), sub formă de sare de sodiu, pe de altă parte o catenă lungă alchilică (C_{12}-C_{18}). Sarea de sodiu hidrosolubilă permite adăugarea componentei la emulsia fotografică, iar catena alchilică măreşte molecula şi împiedică difuziunea componentei dintr-un strat în altul al emulsiei.

Componentele de mai sus formează coloranţi la developare, prin condensare cu produsul de oxidare al revelatorului. Ca revelator se întrebuinţează dietil-*p*-fenilendiamina sau *N*-etil-*N*-oxietil-*p*-fenilendiamina.

02—4—008

POLIMERIZAREA CAPROLACTAMEI CU AJUTORUL ACIDULUI FOSFORIC

Scopul cercetării a fost înlocuirea adipatului de hexametilendiamonin (sare AH) sau a acidului ω-aminocapronic cu un alt catalizator, pentru reacţia de polimerizare industrială. Mecanismul de polimerizare cu acid fosforic este identic cu mecanismul reacţiei de polimerizare a caprolactamei, în prezenţa apei sau a compuşilor care scindează apa.

Folosirea acidului fosforic drept catalizator este foarte avantajoasă din cauză că se obţine un polimer de culoare albă chiar şi în cazul cînd nu s-a lucrat continuu într-o atmosferă de azot în timpul polimerizării.

Cercetările au arătat că acidul fosforic este un catalizator industrial foarte eficace, cu ajutorul căruia se poate micşora pînă la jumătate timpul obişnuit de polimerizare (18—20 ore). Mecanismul de reacţie a catalizei cu acid fosforic nu poate fi explicat exclusiv prin degajarea apei la formarea acidului pirofosforic. Din cauza vitezei mari de polimerizare se crede că există şi alţi factori, care sînt în curs de cercetare.

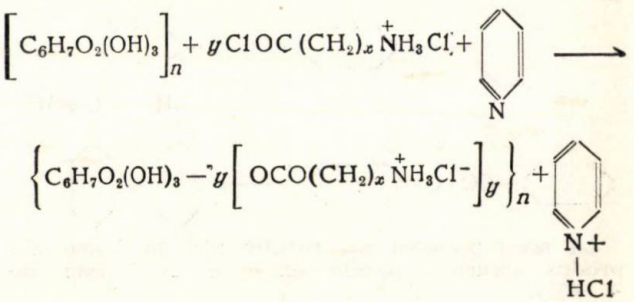
Lucrările au fost executate în Institutul de cercetări pentru mase plastice din R.P.U.

02—4—009

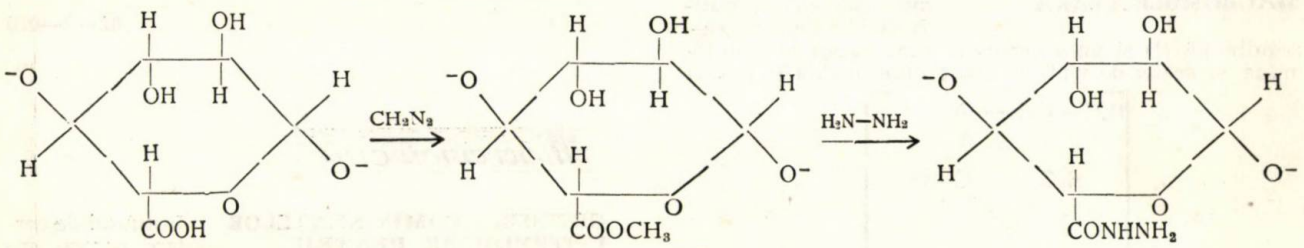
SINTEZA UNOR NOI DERIVAŢI AI CELULOZEI ŞI A UNOR ALŢI DERIVAŢI POLIZAHARIDICI

În cadrul simpozionului internaţional de chimie macromoleculară care a avut loc recent la Moscova, Z. A. Rogov, V. A. Derevitkaia, Sun Tun, Chzan Way-Gan şi L. S. Galbraik au prezentat o nouă metodă de obţinere a esterilor aminoacizilor cu celuloză şi cu alţi derivaţi polizaharidici.

Reacţia decurge în felul următor :

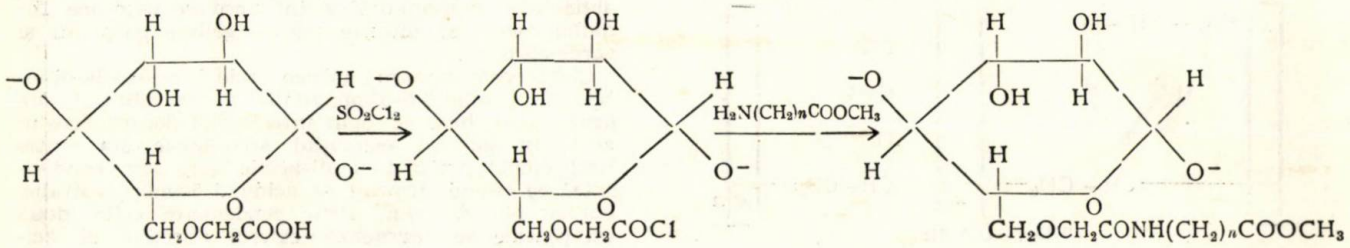


În vederea modificării proprietăţilor polizaharidelor au fost sintetizate amidele şi hidrazidele monocarboxi-celulozei :

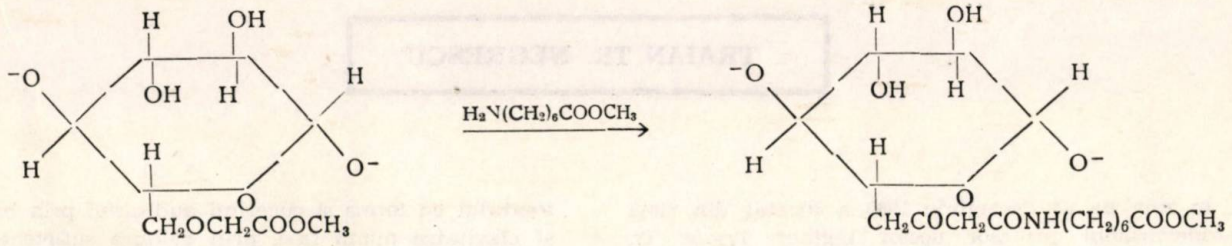


Au mai fost sintetizaţi polimeri ai celulozei grefaţi cu poliamide în catena laterală. Drept materie primă serveşte carboximetil-celuloza ; lucrul s-a desfăşurat prin două metode :

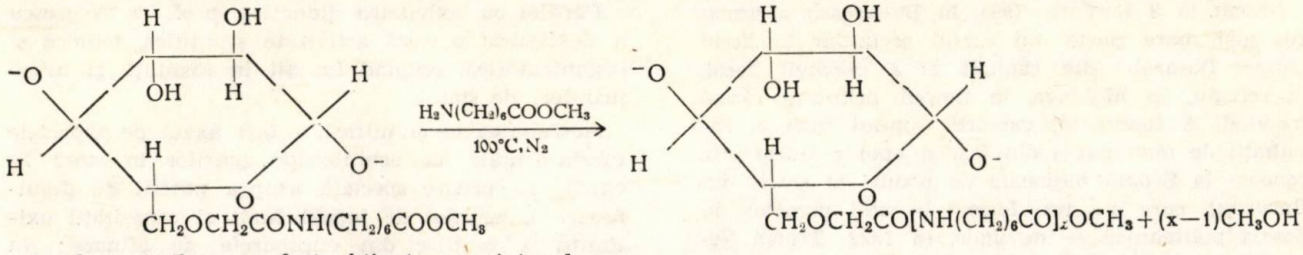
1.



2.



Cu ajutorul esterului metilic al unui aminoacid, produsele intermediare obţinute conform uneia dintre cele două metode sînt apoi policondensate în poliamidă la 100°C, într-o atmosferă de azot:



Produse similare au fost obţinute, cu ajutorul poliesterilor, din derivaţii celulozici. 02—4—010

Probleme diverse

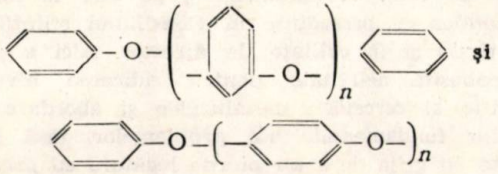
COMBUSTIBIL PENTRU AVIOANE CU REACŢIE

S-a constatat că hidrocarburile ciclice saturate obţinute prin hidrogenarea compuşilor aromatici constituie un combustibil foarte adecvat pentru avioane cu reacţie şi pentru rachete. Ca materie primă se întrebuinţează gudron de cocs.

02—7—001

ULEIURI PENTRU POMPE DE VID INAINTAT

Prin folosirea compuşilor fenoxi-benzenici cu formulele generale:



poate fi obţinut, la 25°C, fără capcană răcită cu gaze lichefiate, un vid înaintat de 10^{-8}—10^{-10} mm col. Hg. Aceşti compuşi mai prezintă avantajul unei extrem de reduse tendinţe de migrare prin etanşarea de tip labirint. Vidul cel mai înaintat de $4{,}5.10^{-10}$ mm col. Hg a fost obţinut cu ajutorul compusului *m*-bis-(*m*-fenoxi-fenoxi)-benzen.

02—7—002

AZEOGRAFUL — UN NOU DISPOZITIV PENTRU DISTILARE AZEOTROPĂ ANALITICĂ

Pentru studierea azeotropismului din punct de vedere al aplicării lui în practica analitică, a fost construit un aparat înregistrator de distilare, denumit azeograf. Dispozitivul înregistrează distilarea azeotropă a substanţelor antrenabile cu vapori de apă. El este constituit dintr-un aparat de distilare miniatural *A* cu alimentare automată continuă de apă *B*, care apoi distilă cu cantitatea cîntărită de

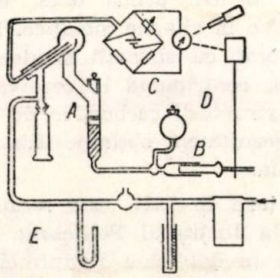
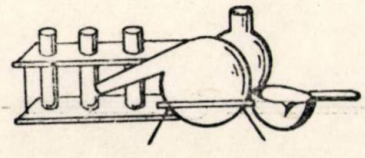


Fig. 1

probă. Vaporii trec printr-o coloană goală de sticlă, în care, cu ajutorul unui sistem de măsurare a temperaturii *C*, se măsoară temperatura de condensare a vaporilor, cu un termometru electric foarte sensibil. Aceste date sînt înregistrate automat cu ajutorul unui dispozitiv de înregistrare *D*, pe hîrtie fotografică care se găseşte într-o casetă în rotaţie. Sistemul de monostatare *E* asigură buna funcţionare a dispozitivului. Pe azeogramă apare o curbă de distilare, care poate fi studiată şi interpretată imediat. Pentru o distilare sînt necesare cîteva zeci de miligrame de produs. Azeogramele furnizează o serie de date care permit caracterizarea substanţei cercetate.

02—7—003



TRAIAN TR. NEGRESCU

În ziua de 23 decembrie 1960 a încetat din viaţă academicianul profesor doctor inginer Traian Tr. Negrescu, întemeietorul şcolii metalurgice romîneşti şi una dintre cele mai reprezentative figuri ale ştiinţei şi tehnicii din ţara noastră.

Născut la 3 ianuarie 1900, în Bucureşti, a urmat cea mai mare parte din cursul secundar la liceul „Matei Basarab" din capitală şi a absolvit liceul, în refugiu, în Moldova, în timpul primului război mondial. A frecventat cursurile anului întîi al Facultăţii de matematici din Iaşi şi apoi a intrat prin concurs la Şcoala naţională de poduri şi şosele din Bucureşti, care s-a transformat în anii următori în Şcoala politehnică — de unde, în 1922, Traian Negrescu a obţinut diploma de inginer de mine şi metalurgie.

În noiembrie 1922, este numit asistent la Politehnica din Bucureşti, iar în 1924 pleacă în străinătate pentru specializare, ca bursier. După un stagiu de lucru ca inginer într-una dintre uzinele siderurgice franceze, începe studiile pentru doctorat la Sorbona, sub conducerea prof. G. Urbain. În 1927 susţine teza de doctorat în fizică cu lucrarea „Recherches experimentales d'analyse spectrale quantitative sur les alliages métalliques"; în această lucrare, Tr. Negrescu a pus, pentru prima dată, bazele spectrografiei cantitative la aliajele metalice. Paralel, Traian Negrescu a lucrat cu savanţii suedezi C. Benediks şi A. Westgren, contribuind la rezolvarea problemei compoziţiei şi structurii carburilor de crom din oţelurile aliate, rezultatele obţinute fiind publicate în Suedia şi Anglia.

Reîntors în ţară în 1927, este numit conferenţiar de siderurgie la Institutul Politehnic din Bucureşti, unde ulterior a predat toate disciplinele metalurgiei: prepararea minereurilor, maşini metalurgice, metalurgie neferoasă, siderurgie şi metalurgie fizică — pentru care a editat şi primele cursuri şi materiale litografiate. În 1934 devine profesor de metalurgie. Din anul 1948, profesorul şef de catedră Tr. Negrescu a predat numai metalurgia fizică, creînd laboratorul de metalurgie fizică de la Institutul politehnic Bucureşti, care a constituit baza şi punctul de plecare al tuturor cercetărilor metalurgice din ţara noastră.

În decurs de 33 ani prof. Tr. Negrescu a predat discipline ale metalurgiei viitorilor ingineri de mine şi metalurgie, chimişti industriali, mecanici şi mai tîrziu metalurgi, realizînd o minunată îmbinare a fondului cu forma şi cucerind auditoriul prin bogăţia şi claritatea minţii sale, prin căldura sufletească pe care o punea în fiecare frază, prin simplitatea şi frumuseţea în care ştia să îmbrace şi să lămurească şi cele mai aride noţiuni şi teorii.

Paralel cu activitatea didactică, prof. Tr. Negrescu a desfăşurat o vastă activitate ştiinţifică, tehnică şi organizatorică, ocupînd funcţii în instituţii şi întreprinderi de stat.

Activitatea sa ştiinţifică a fost axată pe aspectele fundamentale ale echilibrelor zgurilor în stare lichidă, cu privire specială asupra puterii de desulfurare a zgurilor de furnal înalt şi capacităţii oxidante a zgurilor din cuptoarele de afinare; în ultimul timp a lucrat la studierea modificărilor suferite de fier în timpul încălzirii şi la fundamentarea pe aceste baze a cauzelor fragilităţii fierului şi aliajelor sale.

A ocupat funcţia de decan al Facultăţii de metalurgie şi apoi de prorector şi rector al Institutului politehnic din Bucureşti.

În domeniul tehnic şi organizatoric, a desfăşurat o vastă activitate, în calitate de director general în Ministerul Industriei şi Comerţului, la Uzinele Metalurgice Hunedoara, la R.I.M.A. etc. A fost directorul secţiei de mine şi metalurgie din Institutul naţional de cercetări tehnologice şi colaborator şi apoi şef de secţie în Institutele de fizică şi mecanică aplicată ale Academiei R.P.R.

În 1955, ca o recunoaştere a meritelor sale ştiinţifice, tehnice şi didactice, a fost ales direct membru al Academiei R.P.R. În această calitate, ca membru al secţiei de ştiinţe tehnice şi ca membru al biroului acestei secţii, a contribuit la înfiinţarea Centrului de cercetări metalurgice, pe care la început l-a condus ca preşedinte al Consiliului ştiinţific şi mai tîrziu şi în calitate de director. Aici a depus o neobosită activitate pentru ridicarea nivelului ştiinţific al cercetării metalurgice şi abordarea aspectelor fundamentale ale problemelor, însă întotdeauna cu grija de a nu pierde legătura cu practica.

Pentru meritele sale deosebite, Prezidiul Marii Adunări Naţionale a Republicii Populare Romîne i-a acordat Ordinul Muncii.

Dispariţia fulgerătoare dintre noi a academicianului prof. dr. ing. Tr. Negrescu constituie o grea pierdere pentru ştiinţa, tehnica şi învăţămîntul din R.P.R.

SESIUNEA ȘTIINȚIFICĂ A CADRELOR DIDACTICE DIN INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI

În zilele de 17 și 18 decembrie 1960 a avut loc a VI-a sesiune științifică a cadrelor didactice din Institutul politehnic București. Sesiunea a fost deschisă de tov. prof. *Constantin Dinculescu*, membru corespondent al Academiei R P R., rectorul Institutului, după care tov. prof. *Valter Roman* a vorbit despre „Revoluțiile sociale și revoluțiile tehnico-științifice de-a lungul secolelor și influența lor asupra progresului istoric". Au urmat apoi comunicări pe secții.

Din domeniul chimiei și tehnologiei chimice au fost prezentate următoarele lucrări :

Prof. *Aurel Ianu*, conf. *Radu Dinescu*, candidat în științe tehnice, șef lucrări *Dumitru Găvănescu*. asist. *Aurelia Dinescu*, asist. *Ileana Săveanu*, asist. *Viorica Pană*, asist. *Teodor Bădescu*, asist. *Angela Mateescu*, șef de laborator *Aurelian Iancu* și ing. *C. Ciobănică*, ing. *C. Cosmescu*, ing. *A. Blum*, ing. *I. Lăzărescu* și ing. *Niculescu* de la Combinatul de cauciuc Jilava : „Ameliorarea caolinelor indigene în vederea folosirii lor în industria cauciucului".

Prof. dr. *Șerban Solacolu*, conf. *Radu Dinescu*, candidat în științe tehnice, și șef lucrări *Petre Baltă*, candidat în științe tehnice : „Asupra acordului masă-șmalț la masele de faianță".

Prof. *Aurel Ianu*, conf. *Radu Dinescu*, candidat în științe tehnice, șef lucrări *Dumitru Găvănescu*. asist. *Aurelia Dinescu* asist. *Viorica Cîmpu*, asist. *Ileana Săveanu*, asist. *Teodor Bădescu*, asist. *Angela Mateescu*, asist. *Margareta Bîlea* și șef de laborator *Aurelian Iancu* : „Cîteva caracteristici tehnologice ale unor caoline indigene".

Șef lucrări *Petre Baltă*, candidat în științe tehnice și șef lucrări *Florea Oprea*, candidat în științe tehnice : „Relația între echilibrele termice și proprietățile semiconductoare ale maselor sinterizate din sistemul $ZnO—TiO_2$".

Conf. *Natie Mendelsohn*, șef lucrări *Eugen Pincovschi* și asist. *Eugenia Covrig* : „Cinetica de prăjire în pat fluidizat a minereurilor sulfuroase".

Prof dr *Serban Solacolu*, conf. *Natie Mendelsohn* și ing. *S. Gaspar*, ing. *A. Szabo*, ing. *P. Voiculescu* de la INCERC și ing. *A Hetea* de la Fabrica „Proletarul" din Turda : „Fabricarea refractarelor magnezite-cromomagnezite -spinel-magnezite și magnezite dense cu materii prime indigene".

Conf. *Natie Mendelsohn*, șef lucrări *Gheorghe Ionită* și ing. *St. Kiss*, ing. *A. Lazăr*, ing. *E. Hopertean* de la Fabrica de sodă din Ocna Mureș : „Procedeul de obținere a MgO grefat pe fabricarea sodei amoniacale de la Ocna Mureș".

Acad. prof. dr. *Costin Nenițescu*. asist. *Iuliu Pogany* și asist. *Florin Badea* : „Construcția unui aparat de cromatografie în fază de vapori și cîteva aplicații la probleme de chimie organică".

Prof. *Gheorghe Costeanu* și șef de laborator *Eva Butuceanu* : „Polimerizarea electrochimică a acetatului de vinil emulsionat într-o soluție de acetat de sodiu".

Prof. dr. *Isac Blum*, conf. *Dumitru Ionescu*, șef lucrări *Martin Rosenberg* și asist. *Frumuzache Barca* : „Influența cantității de cenușă asupra caracteristicilor brichetelor cu liant destinate fabricării cocsului metalurgic și utilizării în scopuri energetice".

Conf. *Ozias Solomon*, candidat în științe tehnice, șef de laborator *Mihai Dimonie* și ing. *V. Aslan* de la fabrica „C. Istrate" București : „Poliadiții la interfață",

Conf. *Iosif Drimuș*, asist. *Radu Avram* și ing. *C. Mătase*, tehnician *C. Cristescu* de la Combinatul chimic Făgăraș și dr. *M. Klang* de la fabrica SIN București : „Nitrarea propanului în reactor cu dispersie de săruri topite".

Conf. *Hipolit Sanielevici*, șef lucrări *Lucian Floru* si șef laborator *Margareta Cibu* : „Obținerea acidului benzidindiglicolic" (Comunicarea I — sinteza acidului orto-nitrofenoxi acetic).

Conf. *Hipolit Sanielevici*, șef lucrări *Lucian Floru*, ing. *C. Stoicescu* de la fabrica „C. Istrate" București și ing. *M. Comăneanu* : „Reducerea nitrobenzenului la para-aminofenol".

Conf. *Ozias Solomon*, candidat în științe tehnice, șef de laborator *Mihai Dimonie*, ing. *A. Bărbulescu* și ing. *V. Dimonie* : „Polimerizarea vinil-carbazolului în solvenți polari".

Conf. *Ozias Solomon*, candidat în științe tehnice, șef lucrări *Nely Demian*, șef de laborator *Mihai Dimonie* și preparator *Margareta Tomescu* : „Copolimerizarea sistemului ternar : acetat de vinil, acrilonitril, stiren".

Prof. *Tudor Ionescu*, ing. *Gherasim Atanasiade* și asist. *Gherghina Tudorache* : „Demineralizarea siropului de glucoză prin schimb ionic".

Șef lucrări *Ely Ruckenstein* și ing. *Dan Mărăcineanu* : „Vaporizarea în film ascendent".

Șef lucrări *Ion Teoreanu* și asist. *Viorica Cimpu* : „Unele probleme privind hidrodinamica stratului fluidizat".

Șef lucrări *Ely Ruckenstein* : „O teorie pentru proprietățile de transport ale unui strat fluidizat".

Șef lucrări *Ely Ruckenstein* : „Mecanismul transferului de căldură sau masă fluid-particulă pentru un ansamblu de particule".

Conf. *Mihail Renert* : „Elemente de proiectare pentru sculele mașinilor de prelucrare a materialelor plastice".

Șef. lucrări *Ely Ruckenstein*, asist. *Octavian Smighelschi* și ing. *Ioan Petrescu* de la întreprinderea „Colorom" Codlea : „Cu privire la amestecarea axială".

Șef lucrări *Ion Teoreanu* : „Amestecarea particulelor solide într-un strat fluidizat cu gaze".

Șef lucrări *Ely Ruckenstein* și șef de laborator *Florin Daneș* : „Reprezentări noi privind cinetica schimbului de ioni în granule".

Lucrările au fost urmărite cu viu interes de cei prezenți, dintre care mulți au luat cuvîntul la discuții. S-a remarcat că, mai mult decît în alți ani, temele alese au aplicabilitate practică ; de asemenea, s-a subliniat colaborarea strînsă care există între unele din colectivele din învățămînt cu colective de ingineri din producție cum și prețiosul ajutor primit din partea întreprinderilor pentru transpunerea, pe scară semi-industrială și chiar industrială, a lucrărilor efectuate.

★

În decembrie 1960 a avut loc la Varșovia o consfătuire avînd ca temă *„Materii prime în industria chimică"*. Dintre lucrările incluse se menționează :

— Zăcăminte de sare în R. P. Polonă ; pericolul pe care îl prezintă apa pentru saline și combaterea lui ; valorificarea deșeurilor de filtrare rezultate la prelucrarea sulfului ; sistemul de exploatare a zăcămintelor de pirită din mina Staszic ; direcții de dezvoltare a cercetărilor la prelucrarea sărurilor de potasiu și magneziu ; obținerea sulfului pur din zăcămintele indigene cu ajutorul procedeelor de flotare și rafinare ; zăcămintele de săruri de potasiu de la Klodawa — geologia, conditiile și economicitatea exploatărilor ; probleme de automatizare în instalatiile de prelucrare de la Machów ; obținerea sulfului din mina „Piascezno" ; posibilități pentru acoperirea necesarului de materii prime pentru producția de pămînt decolorant din surse indigene ; perspective pentru mărirea rezervelor de pirită și exploatarea lor modernă în R P Polonă ; procedee pentru deschiderea de zăcăminte de barită în R. P. Polonă ; valorificarea unor materii prime indigene ca suport de contact pentru antidăunători ; perspective de dezvoltare a valorificării pămîntului cu bioxid de siliciu, în lumina cercetărilor științifice; geologia zăcămintelor de sulf din R. P. Po-

lonă — starea actuală şi perspective de viitor ; extracţia sulfului din minereuri indigene ; valorificarea filoanelor de sare la adîncimi mai mari ; prelucrarea complexă a baritei ; obţinerea sulfului în mina de sulf de la Rozdol ; procedee pentru obţinerea metalelor rare din săruri de sodiu şi potasiu.

ANIVERSAREA A 100 ANI A SOCIETĂŢII DE CHIMIE DIN R.D.G.

Între 23—26 noiembrie 1960 a avut loc la Leipzig aniversarea a 100 ani a Societăţii de chimie din R.D.G. Manifestările pregătite pentru acest centenar au avut ca temă : *„Chimia hidrocarburilor alifatice ca bază a unei noi industrii economice"*.

S-au prezentat următoarele lucrări :

G. Drefahl (Jena) : Probleme de stereochimie din chimia olefinelor.

A. Grimm (Schkopau) : Asupra unor procedee pentru polimerizarea olefinelor inferioare şi însemnătatea lor economică.

W. Holzmüller (Leipzig) : Fizica polimerilor înalţi.

H. Kehlen (Schkopau) : Probleme şi tendinţe de dezvoltare a producţiei de acetilenă.

H. Kölbel (Berlin-Charlottenburg) : Hidrogenarea cărbunilor ca sursă de materie primă.

G. Langhammer (Leipzig) : Repartiţia maselor polimerilor înalţi şi însemnătatea ei pentru cinetica de polimerizare.

A. László (Vezprem) : Procedee noi pentru obţinerea acetilenei, stadiul actual şi tendinţe de dezvoltare.

C. F. Linström (Leuna) : Probleme legate de obţinerea olefinelor inferioare.

H. G. Riedel (Böhlen Krs. Borna) : Problemele de bază, tehnologice şi organizatorice, ale prelucrării ţiţeiului în Republica Democrată Germană.

H. Fürst şi H. Steege (Dresden) : Analiza cromatografică în fază gazoasă a octenelor izomere.

R. Kaufhold (Leuna) : Încercări pentru dezvoltarea tehnologică în vederea obţinerii polietenei de presiune joasă.

S. Ronnhak (Leuna) : Metode analitice pentru cercetarea fracţiunii C_8.

J. Ulbricht (Teltow-Seehof) : Iniţierea polimerizării în soluţie a acrilonitrilului.

F. Wolf şi A. Losse (Wolfen) : Despre o nouă metodă de cromatografie în fază gazoasă în vederea caracterizării catalizatorilor de cracare şi a suporţilor de catalizatori.

H. Kaufmann, J. Welker şi R. Bätz (Leuna) : Hidrorafinarea benzinelor de piroliză din uleiul de condensat din instalaţiile de cracare termică pentru producerea de olefine în vederea obţinerii benzenului.

K. Marczewska şi J. Musierowicz (Warszawa) : Influenţa caracterului materiei prime, cum şi a presiunii parţiale a hidrocarburilor asupra desfăşurării pirolizei efectuate în vederea obţinerii de olefine.

K. Smeykal şi M. Köthnig (Leuna) : Obţinerea hidrocarburilor aromatice cu ajutorul procedeului Mofex.

K. Smeykal, G. Zimmermann şi H. G. Hauthal (Leuna) : Cercetări asupra compoziţiei produselor lichide rezultate la cracarea termică a parafinelor.

H. Jedrzejewska (Warszawa) : Procedee de contact cu o metodă de curgere modificată.

A. Greiner (Berlin) : Posibilităţi de folosire a ozonului în industria chimică.

W. Kieselow, U. Szalajko şi A. Hopfinger (Gliwice) : Influenţa compoziţiei grupelor şi a comportării de fierbere a petrolurilor asupra proprietăţilor kerilbenzensulfonaţilor.

St. Malinowski, St. Blasinski şi St. Benbenek (Warszawa) : Unele probleme ale condensării aldolice în fază gazoasă.

A. Rieche, A. Grimm şi H. Albrecht (Berlin) : Hidrogenarea monovinilacetilenei.

K. Smeykal şi H. Baltz (Leuna) : Încercări pentru sinteza unor alcooli cu diferite lungimi de catenă, în special a alcoolilor folosiţi drept plastifianţi.

W. Dahlig şi S. Pasvniewicz (Warszawa) : Unele probleme din chimia combinaţiilor organice ale aluminiului.

H. Fürst şi H. Buskies (Dresden) : Prepararea în proces continuu a tetracloralcanelor prin telemerizare.

St. Malinowski şi T. Kobylinski (Warszawa) : Cercetări asupra reacţiilor de schimb cu hidrogen în fază gazoasă.

A. Z. Zielinski, J. Myszkowski şi A. Czubowicz (Szezecin) : β-Butilenclorhidrină din β-butelen (pseudobutilenă).

Tot în cadrul centenarului au fost organizate manifestări speciale ale diferitelor grupe de specialitate. Astfel, grupa de specialitate „Chimia alimentară" a cuprins lucrările prezentate în consfătuire sub tema : *„Rolul substanţelor străine în alimentaţie"*. Dintre lucrările mai interesante se menţionează :

U. Freimuth (Dresden) : Reacţii enzimatice pentru identificarea acţiunii fiziologo-chimice a adaosurilor în alimente.

W. Heinmann (Karlsruhe) : Însemnătatea substanţelor naturale polifenolice în chimia alimentară.

H. Lück (München) : Conservarea prin iradiere în locul substanţelor adăugate.

J. Schormüller (Berlin-Charlottenburg) : Acizii organici în lapte şi produse lactate.

K. Täufel (Berlin şi Potsdam-Rehbrücke) : Schimbări în alimentaţia populaţiei, sarcini ce revin chimiei alimentare.

V. Cieleszky (Budapest) : Probleme de chimie şi igienă alimentară a deşeurilor de la antidăunători.

A. Denes (Budapest) : Probleme de chimie alimentară a deşeurilor de la hidrocarburi clorurate.

E. Lück (Frankfurt-Main) : Acidul sorbic drept conservant pentru alimente.

E. Sándi (Budapest) : Probleme de chimie alimentară a deşeurilor de la esterii organici ai acidului fosforic.

K. J. Steinbach şi Cl. Franzke (Berlin) : Studii chimico-fiziologice pe seminte de plante.

G. Prange (Halle/S) : Aplicarea microbiologiei la alimente.

E Szilas si A. Berndörfer (Budapest) : Băuturi răcoritoare bogate în vitamine.

L. Telegdy-Kováts şi E. Szilas (Budapest) : Probleme de ambalaj modern pentru alimente.

În grupa de specialitate chimia analitică se menţionează următoarele referate :

L. Erdey (Budapest) : Determinarea ascorbinometrică a taliului.

H. Hrapia (Leipzig) : O nouă metodă pentru analiza grupelor structurale pe amestecuri de hidrocarburi.

W. Leipnitz (Leipzig) : Aplicarea cromatografiei în fază gazoasă preparativă la cercetarea benzinelor de distilare.

H. Luther (Clausthal-Zellerfeld) : Dezvoltări din punct de vedere metodic şi a aparaturii în domeniul spectroscopiei în infraroşu.

E. Pungor (Budapest) : Fotometria de flacără cu menţionări speciale la pulverizare şi la problemele de coagularea ceţei.

CONSFĂTUIREA BRIGĂZILOR COMPLEXE DIN INSTITUTELE DE CERCETARI

Direcţia Tehnică a Comitetului de Stat pentru Chimie de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. a organizat recent o consfătuire a conducătorilor şi membrilor brigăzilor complexe dintr-o serie de institute de cercetări.

În cadrul consfătuirii a fost subliniat rolul brigăzilor complexe — formate din cercetători, tehnologi, proiectanţi, constructori, mecanici şi specialişti în automatizare şi mecanizare — în elaborarea rapidă şi în bune condiţii a proceselor tehnologice noi şi în proiectarea instalaţiilor pilot respective.

Experienţa de peste un an şi jumătate de activitate a brigăzilor complexe a demonstrat avantajele acestei noi forme de organizare a lucrărilor de cercetare şi pilotare, care permite reducerea termenelor de predare a schemelor noilor procese tehnologice Delegatul filialei din Novo-Kuibîşevsk a Institutului de cercetări în domeniul cauciucului sintetic (NIISS) M a r k e v i c i a arătat că brigada complexă condusă de el — formată iniţial din 9 persoane şi care a crescut apoi la 62 persoane — a elaborat într-un termen scurt procesul tehnologic de obţinere a etilenei şi propilenei pure, furnizînd şi parametrii necesari pentru proiectare. Lucrările au fost efectuate concomitent în laborator, în pilot, la atelierul de proiectări şi la atelierul de aparataj.

În mod similar a fost rezolvată problema automatizării procesului de fabricaţie a acroleinei prin oxidarea propilenei ; în brigada complexă au fost antrenaţi specialişti de la laboratorul de automatizare şi proiectanţi şi tehnologi din secţia de proiectare şi construcţii. În mod obişnuit aceste brigăzi complexe sînt formate din 4—6 specialişti, dar în funcţie de natura şi gradul de avansare a lucrărilor componenţa poate creşte. Participanţii la consfătuire au apreciat în mod pozitiv rezultatele activităţii brigăzilor complexe, subliniind necesitatea dezvoltării pe viitor a acestei noi forme de organizare a lucrărilor şi a introducerii ei în practica cercetărilor ştiinţifice.

CONSFĂTUIRE UNIONALĂ TEHNICO-ŞTIINŢIFICĂ ASUPRA UTILIZĂRII POLIMERILOR ÎN TEHNICA ANTICOROSIVĂ

La Leningrad a avut loc o consfătuire unională tehnico-ştiinţifică cu privire la utilizarea polimerilor în tehnica anticorosivă, convocată din iniţiativa Consiliului unional al asociaţiilor tehnico-ştiinţifice, a Societăţii unionale de chimie „D. I. Mendeleev", a Comitetului de Stat pentru chimie de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. şi a Consiliului economiei naţionale din Leningrad. La lucrările consfătuirii au participat 650 delegaţi din partea întreprinderilor chimice, a institutelor de cercetări şi a consiliilor economiei naţionale. Au fost prezentate 10 referate şi 24 comunicări.

În referatul său, M. M. K a t a n a examinat problemele sintezei unor noi polimeri cu stabilitate chimică ridicată, din materii prime ieftine şi accesibile, cum ar fi gazele naturale şi produsele petrochimice.

A. L. L a b u t i n a prezentat în referatul său noi polimeri lichizi şi acoperirile executate pe baza lor ; au fost subliniate avantajele cauciucurilor cloroprenice cu greutate moleculară scăzută (nairite) pentru acoperiri antiacide protectoare ale suprafeţelor metalice, rezistente la presiune şi la vid, insolubile în terebentină, acetonă şi numeroşi alţi solvenţi.

B. A. K r e n ţ e l a tratat problema noilor materiale termoplastice şi în special a celor pe bază de polipropilenă, care posedă proprietăţi anticorosive remarcabile şi adezivitate ridicată la metale.

T. N. N i k o l a e v a a prezentat o nouă tehnologie de aplicare a peliculelor de fluoroplast -3, care permite reducerea numărului de straturi (prin introducerea unui plastifiant pentru împiedicarea fisurării straturilor îngroşate), precum şi aplicarea unui singur strat cu grosimea de 70—80 μ cu ajutorul aparatului de pulverizare cu flacăra UPN-4. În afara acestor referate au mai fost comunicate o serie de lucrări privind utilizarea materialelor polimere şi a acoperirilor protectoare nemetalice în industria petrochimică (N. A. B e d r i ţ k i), utilizarea materialelor plastice armate cu sticlă în construcţia de utilaj chimic (D. A. K i k u t a), fabricarea pieselor de aparatură chimică din grafito-plaste (P. P. N e n g o d o v şi I. I. K l i n o v), precum şi utilizarea noilor tipuri de lacuri şi vopsele pe bază de raşini perclorvinilice, copolimeri ai clorurii de vinil cu esterul vinilbutilic, raşini fenolformaldehidice, raşini epoxidice, polivinilbutiral etc. pentru protecţia anticorosivă a aparaturii de oţel (A. I. R e i b m a n). Consfătuirea a adoptat o hotărîre în legătură cu necesitatea lărgirii gamei de utilizări a polimerilor în tehnica anticorosivă.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R. P. D. COREEANĂ

Activitatea industriei chimice coreene imediat după eliberare era aproape complet paralizată din cauza distrugerilor colonialiştilor japonezi şi a lipsei de documentaţie şi de specialişti. Primele succese mari ale industriei chimice au fost înregistrate în anul 1949, cînd producţia antebelică a fost atinsă şi depăşită, iar exportul de produse chimice reînceput. Această scurtă perioadă de dezvoltare paşnică a luat însă sfîrşit în anul 1950. În războiul provocat de imperialişti, industria chimică a suferit distrugeri şi pierderi de 76%.

Din anul 1953, reconstrucţia industriei chimice din R. P. D. Coreeană a progresat rapid cu ajutorul frăţesc al lagărului socialist în frunte cu Uniunea Sovietică. Uniunea Sovietică a pus la dispoziţie proiecte pentru construirea uzinelor chimice precum şi scheme ale diverselor procese tehnologice. Republica Democrată Germană a livrat instalaţii pentru fabrici de fibre sintetice, instrumente de măsură şi de control, instalaţii electrice şi produse chimice.

Pentru lărgirea sortimentului de produse chimice a început exploatarea unor noi materii prime : apatită pentru obţinerea combinaţiilor fosforului, barită şi cotait pentru obţinerea compuşilor de bor şi pentru fabricarea talcului. În anul 1956, în R. P. D. Coreeană a fost fabricată o cantitate de 100.000 t acid sulfuric. Combinatul din Hungnam a produs în acelaşi an 230 000 t sulfat de amoniu, 195 000 t îngrăşăminte sintetice şi 136 000 t azotat de amoniu. În primul cincinal, care se termină în anul 1961, producţia totală a industriei chimice va fi de 3,6 ori mai mare decît cea din anul 1956.

În cursul ultimilor ani au fost construite fabrici de insecticide şi fungicide care produc hexaclorciclohexan, DDT, sulfat de cupru şi formaldehidă. A fost construită o fabrică de fibre sintetice şi o instalaţie de clorură de polivinil cu capacitatea de 10 000 t/an. În uzinele de sinteze organice se produc coloranţi, medicamente, metanol, fenol, uree etc.

CONFERINŢĂ ASUPRA ECONOMIEI INDUSTRIALE ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE

În martie 1961, Uniunea chimiştilor maghiari va organiza o conferinţă de trei zile în legătură cu economia industrială din domeniul industriei chimice. Este prevăzută dezbaterea următoarelor teme :

— Calculul economic al investiţiilor.

— Metode pentru măsurarea productivităţii muncii.

— Calcularea indicilor de producţie. Legăturile între diferitele sectoare industriale.

— Aplicarea metodelor economice de stimulare şi rezultatele obţinute.

— Metode pentru compararea indicaţiilor internaţionale.

— Probleme teoretice şi practice ale învăţămîntului de chimie industrială în cadrul învăţămîntului superior general.

În cadrul conferinţei nu se vor ţine referate, ci se vor purta discuţii pe marginea referatelor — multiplicate în limbile ungară, rusă şi germană şi distribuite în prealabil participanţilor.

ASPECTE ALE PRODUCȚIEI DE FIRE ȘI FIBRE CHIMICE PE PLAN MONDIAL

Printre produsele indispensabile omului se numără și textilele, necesare atît confecționării de îmbrăcăminte, cît și obținerii de țesături folosite în cele mai diverse ramuri industriale. Conform statisticilor publicate de F.A.O (Organizația alimentației și agriculturii din cadrul O.N.U), consumul mondial de textile crește mai repede decît sporul populației de pe glob. Astfel, în timp ce populația lumii a crescut între anii 1950—1955 cu 8 3%, consumul de textile a crescut în același interval cu 13,2%. Pe plan mondial, consumul de textile a crescut de la 8,84 mil. t în 1948 la 14,12 mil. t în anul 1959. Sporirea consumului de textile a fost realizată îndeosebi pe seama măririi producției de textile chimice (artificiale și sintetice). Începînd din anul 1900, procentul de textile naturale este în continuă scădere față de totalul producției, în timp ce textilele chimice au înregistrat o creștere accentuată (tabela 1).

Tabela 1

REPARTIZAREA PRODUCȚIEI MONDIALE DE TEXTILE (în %)

Anii	Bumbac	Lînă	Textile chimice
1900	81	19	—
1913	85,7	14,1	0,2
1927	82	15,8	2,2
1947	75	13,3	11,7
1959	68	10	22
1970*)	50	10	40

* Previziuni

(Sursa datelor : Chemie Rundschau — R.D.G., 12 ianuarie 1960 ; Chemiefasern, 9-1960-561 după statisticile F.A.O.).

În tabela 1 a fost neglijată producția de mătase naturală, care reprezintă un procent neînsemnat față de totalul producției de textile. În cadrul producției de textile chimice, se manifestă în ultimii ani o creștere mai rapidă a textilelor sintetice față de cele artificiale, astfel că în anul 1959 circa 18,5% din producția de textile chimice revenea textilelor sintetice. Structura producției mondiale de textile chimice este redată în tabela 2.

Tabela 2

STRUCTURA PRODUCȚIEI MONDIALE DE TEXTILE CHIMICE (în %)

Anii	Textile artificiale	Textile sintetice
1954	91 2	8,8
1955	89,6	10,4
1957	85,8	14,2
1959	81,5	18,5

(Sursa datelor : Chemie Rundschau — R.D.G., 12 ianuarie 1960 ; Rayonne et Fibres Synt. 9-1960-989).

Dezvoltarea producției textilelor sintetice este ilustrată și de consumul anual pe cap de locuitor, care a crescut între anii 1950—1958 de 5 ori față de consumul de textile artificiale ; acesta a crescut în același interval de 1,4 ori, iar cel de bumbac de numai 1,2 ori (tabela 3).

Tabela 3

CONSUMUL MONDIAL DE TEXTILE (kg/cap de locuitor)

Sortimentul	1950	1954	1958
Bumbac	2,78	2,98	3,36
Lînă	0,45	0,43	0,47
Textile artificiale	0,61	0,68	0,85
Textile sintetice	0,03	0,05	0,15
Total	3,87	4,14	4,83

(Sursa datelor : Textil Rundschau, 9-1958 ; Chemiefasern 9-1960-561).

După cum reiese din tabela 3, în anul 1958 textilele artificiale și sintetice reprezentau 21% din consumul mondial de textile.

Pe primul loc în lume în consumul de textile chimice se află Republica Democrată Germană, cu 7,25 kg/cap de locuitor, în timp ce în cele mai industrializate țări capitaliste consumul este considerabil mai scăzut : S.U.A. a consumat 4,05 kg/cap de locuitor, R. F. Germană, 3,8 kg, iar Anglia 3,75 kg (cifrele indicate se referă la anul 1959).

Din datele referitoare la dezvoltarea producției mondiale de textile (tabela 4) se observă că între anii 1950—1959 producția de textile sintetice a crescut de 8,2 ori, cea de textile artificiale de 1,58 ori, iar cea de bumbac de 1,65 ori.

Tabela 4

Sortimentul	1950	1956	1957	1958	1959
Bumbac	5 906	8 700	8 679	9 277	9 742
Lînă	1 057	1 330	1 305	1 373	1 415
Mătase	19	31	31	33	40
Textile artificiale	1 607	2 385	2 478	2 275	2 522
Textile sintetice	69	312	410	423	575
Total	8 658	12 758	12 903	13 381	14 294

(Sursa datelor : Buletin F.A.O., decembrie 1958 ; Chem. Ind. septembrie și decembrie 1959 ; Rayonne et Fibr. Synt. septembrie 1960).

Producția de textile artificiale a atins în anul 1959 cifra de 2 522 000 t, cu 11% mai mult decît producția

din anul 1958. După cum reiese şi din tabela 5, o creştere mai accentuată s-a înregistrat la firele artificiale. Cu toate că producţia de fibre acetat a crescut în ultimii 2 ani cu 37%, proporţia acestor fibre nu reprezintă în prezent decît circa 4% din totalul producţiei de fibre artificiale.

Tabela 5

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE TEXTILE ARTIFICIALE
(mii t)

Sortimentul	1957	1958	1959	% 59/58
Fire	**1 057**	**964**	**1 098**	**13,9**
— de înaltă rezistenţă	325	286	340	19
— viscoză şi cupro	560	507	568	12,1
— acetat	172	171	190	10,6
Fibre	**1 421**	**1 311**	**1 424**	**8,6**
— viscoză	1 380	1 265	1 368	8,2
— acetat	41	46	56	21,8
Total	2 478	2 275	2 522	10,9

Anul 1958 a însemnat pentru producătorii capitalişti un an de puternică criză, care s-a resimţit îndeosebi în Statele Unite şi Japonia. Fenomene de criză s-au manifestat în ţările capitaliste şi în anul 1959. Astfel, în Franţa şi Spania au fost produse în anul 1959 mai puţine textile artificiale decît în anul 1958.

Spre deosebire de ţările capitaliste, în ţările lagărului socialist producţia de textile artificiale a crescut constant. O dezvoltare rapidă se constată şi în dezvoltarea industriei de textile artificiale a R. P. Chineze şi a Indiei. Pentru anul 1961, în R. P. Chineză este prevăzută o producţie de circa 67 000 t textile artificiale, ceea ce va aduce această ţară printre marii producători de textile artificiale. Dintre ţările socialiste, cele mai mari producătoare de textile artificiale sînt, în ordine: Uniunea Sovietică, R. D. Germană şi R. P. Polonă.

În ceea ce priveşte producţia de textile sintetice, creşterea este mult mai rapidă. Numai între anii 1958 şi 1959 creşterea producţiei mondiale a reprezentat 36%. Pe sortimente, repartiţia producţiei de textile sintetice este redată mai jos:

	1958	*1959* (în t)
poliamidice	260 000	335 000
poliacrilice	62 000	100 000
poliesterice	60 000	85 000
alte tipuri	41 000	55 000
Total	423 000	575 000

Producţia de fire sintetice a crescut între 1958 şi 1959 cu 32% în timp ce producţia de fibre a crescut cu 49%. Se remarcă tendinţa de a se mări procentul de fibre sintetice faţă de cel de fire. Această tendinţă reiese din procentele respective de fire şi fibre sintetice raportate la producţia totală:

	1958	*1959* (în%)
fire sintetice	63	60
fibre sintetice	37	40
Total	100	100

Pentru a ilustra aceste date se poate arăta că în prezent fibrele sintetice au pătruns puternic într-o serie de utilizări textile, cum sînt: puloverele de damă, bărbăteşti şi de copii, ţesături pentru costume bărbăteşti, ţesături pentru rochii şi fuste etc.

Creşterea producţiei de textile sintetice a fost însoţită de importante modificări în ceea ce priveşte volumul diferitelor sortimente fabricate. Dacă în anul 1950 firele şi fibrele poliamidice reprezentau aproape 100% din producţia mondială, în prezent se constată că acest procent a început să scadă simţitor, făcînd loc firelor şi fibrelor poliacrilice şi celor poliesterice. În cele ce urmează se prezintă repartizarea procentuală a producţiei mondiale de textile sintetice pe sortimente:

	1953	*1958*	*1959* (în%)
poliamidice	74	61	58,2
poliacrilice	6	15	17,4
poliesterice	2	14	14,8
alte tipuri	18	10	9,6

Spre deosebire de Statele Unite, în ţările producătoare din Europa se fabrică un volum mai mare de fire şi fibre poliesterice decît de fire şi fibre poliacrilice. Această situaţie s-a menţinut pînă la finele anului 1960.

Pentru anii care urmează se prevede în continuare realizarea unor importante capacităţi de producţie, în vederea fabricării textilelor sintetice. Astfel, se apreciază pentru anul 1960 o capacitate mondială de circa 820 000 t, iar pentru anul 1961 de circa 1 080 000 t. Un avînt deosebit a luat industria textilelor sintetice în ţările socialiste. În afară de Uniunea Sovietică şi R. D. Germană, ţări cu o puternică industrie de fire şi fibre sintetice, au fost puse în funcţiune în ultimul timp importante capacităţi de producţie în R. S. Cehoslovacă, R. P. Polonă, R. P. Ungară şi în ţara noastră. Pentru anii următori ţările socialiste prevăd creşteri deosebit de rapide ale producţiei de textile sintetice. Astfel, în anul 1960 creşterea capacităţilor de producţie faţă de anul 1959 reprezintă în U.R.S.S. circa 80%, iar în R. D. Germană circa 50%, faţă de creşterea capacităţilor de producţie din Japonia, care va fi de circa 33%, în Anglia de 30%, iar în Statele Unite numai de 11%.

În cursul planului de şapte ani producţia de textile sintetice va creşte în U.R.S.S. de 12—14 ori. În R.P.R. se va atinge la sfîrşitul anului 1965 o producţie de 13 000 t textile sintetice, adică de 43 de ori mai mult faţă de anul 1959. Republica Democrată Germană va produce în anul 1965 de 4,6 ori mai multe textile sintetice faţă de anul 1960, iar Republica Socialistă Cehoslovacă de 14,3 ori mai mult faţă de anul 1958. Creşteri asemănătoare ale producţiei se vor înregistra în R. P. Chineză, R. P. Polonă şi R. P. Ungară. Datorită ritmului rapid de creştere a industriei din ţările socialiste în comparaţie cu statele capitaliste, se poate prevedea că în anul 1965 producţia de textile sintetice a ţărilor socialiste va reprezenta 20—25% din producţia mondială.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ

Înaltul nivel de dezvoltare industrială al Republicii Socialiste Cehoslovace este bine cunoscut în toate țările. În multe sectoare potențialul producției socotit pe cap de locuitor este la nivelul celor mai avansate țări industriale. O dovadă a forței de muncă a poporului cehoslovac și a concepției juste de planificare economică a conducătorilor săi este și faptul că țara prietenă a reușit să creeze puternice sectoare industriale chiar în domeniile unde baza de materii prime este insuficientă (sare, sulf, metale).

Republica Socialistă Cehoslovacă are o suprafață de 127 859 km^2 și o populație de 13 353 000 locuitori, ceea ce înseamnă o densitate de 104 locuitori/km^2 (față de 76 locuitori/km^2 în R.P.R.).

În anii puterii populare, economia Republicii Socialiste Cehoslovace s-a dezvoltat considerabil ; astfel, au fost puse în funcțiune 218 întreprinderi industriale noi, iar 145 au fost reconstruite și extinse.

Între Republica Socialistă Cehoslovacă și celelalte țări socialiste există legături strînse care reies și din schimburile comerciale ; acestea au reprezentat 20% în anul 1947, au ajuns în prezent la 72%, iar pentru anul 1965 sînt prevăzute să atingă 76%.

Ca și în celelalte țări industriale, industria chimică cehoslovacă s-a dezvoltat pe baza cărbunilor ; acolo unde cărbunele este exploatat de mai multe secole, cel de calitate superioară a fost epuizat și se pune tot mai serios problema utilizării altor sorturi, de calitate inferioară, însă disponibile în cantități suficiente. Este de menționat că producția de cărbuni a R. S. Cehoslovace a fost în anul 1958 de 84 milioane tone (din care aproximativ 28 milioane tone huilă și 56 milioane tone lignit). Această producție plasează Cehoslovacia între primele țări din lume, fiind depășită numai de U.R.S.S., S.U.A., Marea Britanie, R.F.G., R.D.G., R. P. Chineză și R.P.P. ; calculată pe cap de locuitor, producția cehoslovacă de cărbuni este depășită — dintre toate țările industriale — numai de Belgia.

Deoarece producția de cărbuni nu poate asigura baza necesară dezvoltării industriei chimice moderne, în R. S. Cehoslovacă se resimte lipsa unei surse de țiței și a unei cantități suficiente de gaze naturale. Eforturile făcute pentru extinderea regiunilor de explorare a țițeiului nu au dus la rezultate apreciabile ; faptul că producția de gaze naturale a crescut între anii 1955 și 1959 de la 174 milioane m^3 la peste un miliard m^3 nu este considerat suficient. Gazele naturale sînt folosite de aceea nu în scopuri energetice, ci aproape exclusiv ca materie primă în industria chimică. De asemenea, se fac eforturi pentru utilizarea cît mai complexă a materiilor prime și pentru valorificarea tuturor deșeurilor industriale : zguri, pulberi și prafuri, șlamuri etc.

O importantă bogăție a Cehoslovaciei, a cărei tradiție a intrat în istorie, este producția de uraniu : pe minereuri cehoslovace provenite de la Ioachimow s-a descoperit radioactivitatea, iar mai tîrziu, radiul.

Dificilă pentru industria chimică cehoslovacă a fost problema aprovizionării cu sare. Este cunoscută importanța acestei materii prime în fabricarea sodei, sodei caustice, clorului și a nenumăratelor produse care se obțin din acestea. Sarea de bucătărie produsă în R. S. Cehoslovacă — aproximativ 160 000 t/an — este insuficientă, motiv pentru care se importă cantități însemnate. Descoperiri recente în acest sens au indicat însă că pe viitor se va putea conta pe o producție proprie suficientă. Explorările făcute nu au putut stabili zăcăminte de săruri de potasiu decît în glauconite și spaturi ; acestea au un conținut între 8 și 14% K_2O. Însușindu-și experiența Uniunii Sovietice, care a creat o producție de aluminiu de prim ordin pe bază de nefelină, Republica Socialistă Cehoslovacă intenționează să înceapă producția de aluminiu din spat ; ca produs secundar rezultă carbonatul de potasiu, important îngrășămînt chimic care în prezent este recuperat din deșeurile de la prelucrarea sfeclei de zahăr, acoperind numai parțial nevoile de consum. Aluminiul se fabrică pe baza bauxitei importate din R. P. Ungară. R.S.C. posedă importante zăcăminte de piatră de var de calitate superioară, dolomită și magnezită ; acestea au stat la baza dezvoltării apreciatei sale producții de materiale de construcții și de ceramică.

Chimia cehoslovacă dispune de surse proprii de materii prime pentru producția de titan, germaniu, indiu, galiu și o serie de alte elemente de enormă importanță pentru fabricarea unor aliaje și produse speciale necesare în tehnica modernă.

Întrucît rezervele și producția de țiței sînt insuficiente pentru a asigura baza industriei petrochimice, acesta este importat din Uniunea Sovietică ; la Bratislava, pe traseul magistralei care se construiește începînd de la Krasnodar pentru alimentarea statelor socialiste deficitare în țiței, va fi instalat un puternic combinat petrochimic care va asigura cu materie primă industria cauciucului sintetic, a maselor plastice, a fibrelor sintetice și a detergenților.

★

Industria chimică anorganică. În prezent acidul sulfuric este fabricat în 10 întreprinderi ; în viitorul cincinal este însă necesară dublarea producției. Întrucît pirita cehoslovacă va acoperi numai 55% din nevoile producției, a reieșit că nu este suficientă modernizarea actualelor instalații de fabricare a acidului sulfuric pe bază de pirite și nici construirea altora noi, pe aceeași bază, ci este mai economică trecerea la utilizarea sulfului pur. Utilizarea sulfului nativ mărește de trei ori productivitatea muncii față de utilizarea piritei și scade aproape cu 1/3 cheltuielile de investiții și de producție. Odată cu aceasta se pune tot mai mult problema captării sulfului din gazele de combustie, precum și din produsele care rezultă sub formă de combinații, din diferite produse chimice. Două întreprinderi cehoslovace fabrică sulfură de carbon, tot mai mult cerută de producția fibrelor chimice. Sulful necesar acestei fabricații este importat. În prezent este planificată construirea unei instalații moderne cu o capacitate de 20 000 t/an.

Fabricarea carbidului se face în Cehoslovacia în 4 fabrici. Sursele de materii prime : piatră de var și cocs sînt suficiente pentru a asigura nevoile de carbid mereu în creștere. În noua și moderna fabrică în construcție este prevăzută obținerea unui carbid cu prețul de cost cu 40% mai redus, folosindu-se energia electrică de noapte.

Producția de sodă caustică — efectuată concomitent cu a clorului în instalațiile de electroliză — va fi mărită, întrucît necesitățile de clor devin tot mai mari. În prezent în Cehoslovacia sînt 3 fabrici pentru electroliza sării ; toate lucrează conform proce-

deului cu mercur. Se proiectează construirea a încă două fabrici, dintre care una va funcţiona după metoda catodului de mercur iar cealaltă după procedeul cu diafragmă.

Albul de titan — un valoros pigment — este un produs de mare tonaj al industriei anorganice şi constituie unul din produsele tradiţionale de export ale Cehoslovaciei. În viitor, R. S. Cehoslovacă va spori şi mai mult producţia de bioxid de titan, nu numai în vederea satisfacerii consumului propriu, dar şi a aprovizionării celorlalte ţări socialiste.

Producţia de îngrăşăminte chimice ocupă importanţa cuvenită întrucît ele sînt intens utilizate în agricultură în vederea măririi producţiei agricole la hectar. Pentru anul 1965 s-a planificat ca producţia de grîu să ajungă, cu ajutorul îngrăşămintelor, la 25 cnintale/ha, iar cea de cartofi la 180 cnintale/ha. In anul 1959, producţia de îngrăşăminte cu azot a fost de 135 mii t (conţinut azot) şi 131 mii t îngrăşăminte cu fosfor (conţinut P_2O_5). Se tinde spre mai larga folosire şi a îngrăşămintelor cu potasiu. În anul 1965, fiecare hectar de pămînt cultivat în Cehoslovacia va primi, faţă de media anilor 1934—38, de 12 ori mai multe îngrăşăminte cu azot şi potasiu şi de 6 ori mai multe îngrăşăminte cu fosfor.

Fabricarea îngrăşămintelor cu azot se bazează atît pe amoniacul sintetic, cît şi pe sulfatul de amoniu rezultat în buna parte de la cocserii. În viitor se va trece la utilizarea amoniacului sintetic din gaze naturale în locul celui de cocserie, întrucît cheltuielile de producţie sînt cu 20% mai mici. In vederea fertilizării solului, se extinde tot mai mult utilizarea amoniacului lichid şi a apei amoniacale, construindu-se pentru aceasta rezervoare şi autocisterne. Îngrăşămintele cu fosfor se produc pe baza fosforiţelor importate din Uniunea Sovietică şi în special a apatitei de Kola, iar pentru cele de potasiu este planificata aprovizionarea din U.R.S.S. şi R.D.G.

★

Industria organică. Materiile prime disponibile pentru industria organica au fost produsele obţinute la distilarea huilei, produsele secundare care iau naştere la prelucrarea lignitului, alcoolul etilic de fermentaţie şi acetilena din carbid. În prezent, dezvoltarea ramurii organice a industriei chimice cehoslovace merge în sensul utilizării pe scara cît mai larga a ţiţeiului şi gazelor naturale. Sînt în construcţie uzine cu capacităţi mari de producţie, care fac posibilă o înaltă productivitate a muncii. Tehnologiile noilor instalaţii sînt cele mai moderne, la nivelul instalaţiilor din cele mai avansate ţări industriale.

Calculele economice arată că investiţiile pentru capacităţi mari în industria chimică organică sînt deosebit de rentabile; la investiţii de 0,7 coroane rezultă o producţie brută în valoare de 1 coroană, în vreme ce pe toată industria chimică raportul este mai puţin favorabil, fiind necesare investiţii de 1,39 coroane pentru o producţie marfă în valoare de 1 coroană. Vor fi construite fabrici de fenol cu o capacitate de 30 000 t/an care vor produce 10 000 t prin procedeul sulfonării şi 20 000 t prin metoda cumen. Propilena necesară metodei cumen va fi obţinută prin prelucrarea ţiţeiului. Instalaţiile de caprolactamă vor asigura o producţie de 15 000 t anual.

Etilena, această importantă materie primă a industriei organice moderne, a fost obţinută pînă acum în Cehoslovacia numai prin deshidratarea alcoolului de fermentaţie. În prezent se va trece la etilena ieftină, obţinută prin prelucrarea ţiţeiului. Calculele economice arată că preţul ei va fi de numai 1 200 coroane/t faţă de 8 000 coroane/t — preţul etilenei obţinute din alcoolul de fermentaţie. Pe baza etilenei din ţiţei va fi construită şi o fabrică cu o capacitate de 10 000 t/an de etilenglicol şi de oxid de etilenă — care se va obţine prin oxidarea directă a etilenei.

Producţia de detergenţi sintetici va trebui să asigure un consum pe cap de locuitor egal cu al celor mai dezvoltate ţări industriale. Vor fi construite două instalaţii mari pentru fabricarea alchil-aril-sulfonaţilor, tetramerului propilenei şi alcoolilor graşi, prin metoda de oxidare directă a parafinelor rezultate la deparafinarea ţiţeiului cu uree.

O altă cotitură importantă se va face prin trecerea de la acetilena din carbid la acetilena rezultată prin prelucrarea gazului natural. Din acetilenă se va obţine acid acetic, acetat de vinil şi cauciuc cloroprenic.

Va creşte considerabil producţia de anhidridă ftalică, obţinută prin oxidarea naftalinei prin procedeul fluidizării. Capacitatea anuală de producţie a acidului ftalic va creşte în anul 1965 pînă la 23 000 t. Anhidrida ftalică va servi drept materie primă pentru o nouă fabrică de raşini sintetice.

Producţia de mase plastice a început în Cehoslovacia înainte de anul 1938 cu bachelita, celuloidul şi galalita. În decursul razboiului, dezvoltarea acestui sector a fost frînată, adevarata lui extindere fiind realizată şi continuata prin planurile cincinale. Intre anii 1950—1957 producţia de mase plastice a crescut de patru ori. În prezent se produc 15 feluri diferite de mase plastice de baza, dintre care menţionam: fenoplastele, aminoplastele, galalitul, raşinile epoxidice şi poliesterice, celuloidul, celofanul, poliamidele şi clorura de polivinil. Rezultatele obţinute fiind în acest domeniu în urma unor ţări puternic industrializate, conducerea statului cehoslovac a trasat ca sarcina ca pina în anul 1965 producţia de mase plastice să crească de 4 ori, adica sa ajungă la 160 mii t/an.

Producţia de fibre artificiale a reprezentat în anul 1937 numai 7,6% din producţia totala de fibre. Aceasta participare a ajuns la 20,5% în anul 1950, este apreciată la 24% pentru anul 1960 şi este planificata să atingă 28% în anul 1965. În ceea ce priveşte producţia de fibre artificiale, R. S. Cehoslovacă se află pe locul al 6-lea, cu 3,7 kg pe cap de locuitor, imediat după S.U.A. şi Anglia, însă înaintea Italiei şi Franţei. Este prevăzut ca producţia de fibre artificiale să crească în anul 1965 la 100 mii tone, de 1,8 ori faţă de nivelul anului 1958; aceasta reprezintă o creştere a fibrelor de viscoză de 1,5 ori, iar a celor sintetice de 14,3 ori. Producţia pe cap de locuitor va fi astfel de 5,42 kg fibre viscoză şi 1,56 kg fibre sintetice.

Progrese importante mai sînt de menţionat în industria organică cehoslovacă în domeniul coloranţilor, unde sortimentul a crescut în anul 1959 cu 25 tipuri noi de coloranţi şi în domeniul fabricării de agenţi de înnobilare pentru textile unde s-au realizat 120 de tipuri.

★

Cercetarea şi proiectarea. În R. S. Cehoslovacă lucrările de cercetare se bucură de o deosebită atenţie. Dintre problemele care au preocupat institutele de cercetări menţionăm oxidarea hidrocarburilor prin fluidizare; a fost rezolvată favorabil pe scară semiindustrială fabricarea antrachinonei prin oxidarea catalitică a antracenului în strat fluidizat, asigurîndu-se o importantă materie primă pentru fabricarea coloranţilor antrachinonici.

Prin cercetări s-au rezolvat lucrările pentru pregătirea producţiei de anhidridă maleică din benzen, pe baza căreia va lua naştere fabricaţia proprie de laminate din ţesătură de sticlă şi raşini poliesterice. De asemenea, se va dezvolta producţia de acid citric, prin metoda de fermentaţie. Producţia de plastifianţi ftalici necesari la prelucrarea maselor plastice va fi bazată pe producţia indigenă de butanol şi octanol

din propilenă. Mai pot fi menţionate obţinerea de caprolactamă direct din benzen şi pregătirea producţiei de ciclohexilamină şi anilină prin metoda catalitică.

Se proiectează construirea unui mare combinat chimic pentru prelucrarea gazului de cocserie, care va asigura şi producţia de acrilonitril necesar la fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice. De asemenea, se va construi o fabrică mare de metanol, formaldehidă, clorură de polivinil, dicloretan şi o serie de produse organice mai puţin importante.

Cele mai mari capacităţi de producţie pentru industria maselor plastice, a fibrelor sintetice şi a cauciucului sintetic vor fi asigurate de uzinele petrochimice din Bratislava.

Problemele dezvoltării industriei organice din R. S. Cehoslovacă se rezolvă în cadrul următoarelor instituţii : Institutul de sinteze organice din Rybitvi, Institutul petrochimic din Novaki, Institutul de tehnologie agrotehnică din Bratislava şi Institutul de petrol şi hidrocarburi tot din Bratislava. Toate aceste institute iau în consideraţie, în rezolvarea problemelor tehnologice, automatizarea instalaţiilor noi ; de asemenea, se pune un accent deosebit pe metodele moderne analitice cu aplicaţii industriale (cromatografia etc.).

În această perioadă de dezvoltare industrială economiştilor le-au fost trasate sarcini extrem de importante. În anul 1954 a fost înfiinţat un „Centru tehnico-economic de cercetări", care la început a funcţionat pe lîngă „Organizaţia de Stat pentru proiectarea întreprinderilor chimice", iar de la 1 ianuarie 1956 a fost înfiinţat un „Institut tehnico-economic de cercetări" care a devenit complet independent.

Fabricile nou construite vor fi în mare măsură automatizate, realizîndu-se prin aceasta, atît scutirea personalului de munca fizică grea şi de multe ori în mediu toxic, cît şi o ridicare a rentabilităţii şi productivităţii muncii. În industria chimică va fi creat un institut de automatizare care va avea ca sarcină fabricarea în ţară a celor mai variate aparate de control şi măsură. Sarcina automatizării în industria chimică cehoslovacă este considerată urgentă şi ea cere şi pregătirea de cadre tehnice corespunzătoare. În cadrul colaborării cu statele socialiste, între R. S. Cehoslovacă şi U.R.S.S. a avut loc, în decursul anului 1959, schimbul a două tipuri de aparate de automatizare a unor procese care vor fi folosite în ambele ţări. De asemenea, a fost realizat schimbul a 5 tipuri de aparate cu R. P. Polonă.

Faţă de importantele realizări obţinute şi ca o urmare a noilor ei sarcini, în foarte scurtă vreme industria chimică cehoslovacă va face noi paşi înainte în toate sectoarele.

BIBLIOGRAFIE

1. Dborak D., Perspectivele dezvoltării industriei C.S.R., Chemik nr. 2, 1960, p. 47—51.
2. Kaspar I., Problema materiilor prime, Chemik nr. 2, 1960, p. 50—52.
3. Valdauf B. şi Vicha V., Perspectivele producţiei de combustibili lichizi şi de dezvoltare a petrochimiei în C.S.R., Chemik nr. 2, 1960, p. 59—61.
4. Forman I., Dezvoltarea industriei anorganice, Chemik nr. 2, 1960, p. 53—57.
5. Sedlacek I., Industria anorganică, Chemik nr. 2, 1960, p. 57—59,
6. Dolezal V., Mase plastice, Chemik nr. 2, 1960, p. 52—64.
7. Brandeys J., Dezvoltarea producţiei de fibre artificiale, Chemik nr. 2, 1960, p. 64—66.
8. Klusom V., Stabilirea normelor de consum în C.S.R., Chemik nr. 2, 1960, p. 84—86.
9. Grigor F., Activitatea tehnico-economică, Chemik nr. 2, 1960, p. 74—81.
10. Cnmurny D, Unele probleme de automatizare în C.S.R., Chemik nr. 2, 1960, p. 70—71.
11. B.I.K.I., nr. 3 din 15 martie 1960 şi nr. 6 din 19 mai 1960.

A. P. Zasorin, V. G. Halabuzar, E. I. Pizin: **Cinetica sintezei amoniacului pe catalizator de fier cu adaos de uraniu.** Himia i himiceskaia tehnologhia (Izvestia vîssih ucebnih zavedenii), vol. **III,** nr. 4/1960, p. 695—698. Autorii au studiat activitatea catalitică a catalizatorului de fier cu adaos de uraniu (5% în UO_3), în comparație cu catalizatorul industrial utilizat în sinteza amoniacului. Au fost calculate constantele vitezei de reacție a sintezei amoniacului pentru ambii catalizatori la diferite viteze volumetrice și a fost efectuată analiza roentgeno-structurală a probelor de catalizator înainte și după reacție. Pe baza datelor obținute s-a stabilit că randamentele de amoniac, ca și viteza reacției de sinteză, sînt mai mari pe catalizatorul cu adaos de uraniu decît pe cel fără adaos, ceea ce se explică prin faptul că uraniul favorizează reducerea mai completă a oxizilor de fier la forma cea mai activă — α - Fe (85%).

V. F. Borodkin, R. P. Smirnov: **Analogii naftalocianinei. Sinteza și studiul proprietăților lor.** Himia i himiceskaia tehnologhia (Izvestia vîssih ucebnih zavedenii), vol. **III,** nr. 4/1960, p. 718—720. Au fost obținuți patru analogi ai naftalocianinei, nedescriși în literatură: 9,18; 28,34-tetraaza-29,33-fenilen-tri-benzoizoindolina, 9,15; 24,30-tetraaza-10 14; 25,29-difenilendi-benzoizoindolina, 9,16; 25,31-tetraaza-26,30-fenilendi-benzotriizoindolina și 7,16; 23,39-tetraaza-24,28-fenilen-benzotriizoindolina și au fost studiate proprietățile lor. Spre deosebire de analogii ftalocianinei, aceste substanțe au puncte de topire mai scăzute și o solubilitate mai mare în solvenții organici. Substituția radicalilor benzoizoindolici din naftalocianină cu radicali fenilici și izoindolici duce la deplasarea maximului de absorbție în domeniul lungimilor de undă mai mici.

E. S. Roskin: **Determinarea comparativă a greutății moleculare a poliacrilonitrilului prin metoda dispersiei luminii și metoda viscozimetrică.** Himia i himiceskaia tehnologhia (Izvestia vîssih ucebnih zavedenii) vol. **III,** nr. 4/1960, p. 721—724. Autorul prezintă rezultatele determinării experimentale a greutății moleculare medii a probelor nefracționate de acrilonitril dizolvate în dimetilformamidă, prin măsurarea intensității relative a dispersiei luminii sub un unghi de 90°, față de fasciculul monocromatic inițial, în comparație cu datele determinărilor viscozimetrice.

Se arată că metoda viscozimetrică dă rezultate comparabile cu cele obținute prin metoda mai complicată a dispersiei luminii și că formula propusă de autor pentru calculul viscozității este aplicabilă în cazul dat, putînd înlocui formula empirică complicată a lui Haggins.

A. A. Petrov: **Vinilacetilena și homologii săi.** Uspehi himii, vol. **29,** nr. 9/1960, p. 1049—1087. Fabricarea vinilacetilenei constituie în tehnologia modernă una dintre principalele metode de prelucrare a acetilenei. Sînt enumerate metodele de obținere a hidrocarburilor eninice din derivați halogenați prin deshidratarea alcoolilor acetilenici, prin scindarea hipohalogenaților de alchil de la β-halogeneterii acetilenici, metilarea totală a aminelor nesaturate, hidrogenarea selectivă a diacetilenelor, dimerizarea hidrocarburilor acetilenice, reacția acetilurilor metalice cu derivații halogenați, reacția halogenurilor de propargil cu alchenilmetalele, alchilarea vinilacetilenelor, reacția Wittig și scindarea glicolilor acetilenici.

Sînt descrise principalele proprietăți fizico-chimice ale hidrocarburilor eninice.

I. V. Alexandrov: **Rezonanța magnetică nucleară și structura materiei.** Uspehi himii, vol. **29,** nr. 9/1960, p. 1138—1148. Metoda rezonanței magnetice nucleare poate fi aplicată la studiul numeroaselor aspecte ale structurii materiei. Autorul discută bazele fizice ale metodei și principalele domenii de utilizare a acesteia în studiul structurii materiei, insistînd asupra aplicațiilor importante ale spectroscopiei magnetice nucleare în fizica moleculară și chimia fizică (studiul echilibrelor chimice), în determinarea structurii izomerilor, a mișcării moleculelor și atomilor în cristale și în studiul polimerilor (mișcarea termică, variația relaxării în funcție de timp și frecvență, gradul de cristalinitate, viscozitatea etc.).

V. I. Nikolina, I. E. Neimark, M. A. Piantkovskaia: **Sitele moleculare. Obținere, proprietăți și utilizări.** Uspehi himii, vol. **29,** nr. 9/1960, p. 1088—1111. Sitele moleculare sînt substanțe adsorbante, cu pori extrem de fini, de dimensiuni comparabile cu ale moleculelor, care permit separarea amestecurilor gazoase și lichide pe baza deosebirii de formă și dimensiuni a moleculelor componente. Din această categorie fac parte zeoliții, unii cărbuni, sticlele poroase etc.

Articolul prezintă o clasificare a zeoliților, descrierea structurii și compoziției lor, precum și căile de obținere a zeoliților artificiali, bazate în mare parte pe reproducerea proceselor geochimice naturale de sinteză hidrotermală. Sitele moleculare pot fi obținute și prin recristalizarea unor minerale în soluții concentrate de săruri.

După examinarea proprietăților de sorbție ale zeoliților, se trec în revistă condițiile de separare a amestecurilor gazoase și lichide cu ajutorul sitelor moleculare.

Dintre metodele de modificare a capacității selective de sorbție a sitelor moleculare se citează: înglobarea unor cantități mici de impurități polare în cristal (apă, amoniac, metilamină), schimbul de ioni, modificarea densității cationice, substituția cationilor prin hidrogen.

Sitele moleculare au aplicații vaste în tehnică: *1)* pentru uscarea și purificarea gazelor și lichidelor; *2)* pentru separarea hidrocarburilor; *3)* ca schimbători de ioni; *4)* pentru menținerea vidului înaintat; *5)* ca suporturi pentru agenți de vulcanizare în industria cauciucului și a maselor plastice; *6)* pentru absorbția izotopilor din aerosoli; *7)* pentru luare de probe de gaz din sisteme aflate sub vid etc.

D. M. Inhtanov, N. B. Pleteneva: **Obținerea seleniului de înaltă puritate.** Jurnal prikladnoi himii, vol **33,** nr. 9/1960, p. 1951—1956. Este prezentată o metodă de obținere a seleniului de înaltă puritate (99,9999%) din seleniu tehnic (97,3%) și seleniu pur (99,99%) prin intermediul transformării sale în SeO_2 dizolvarea SeO_2 în apă cu formare de acid selenic și reducerea acestuia la seleniu elementar cu SO_2. Urmele de sulf și alte impurități au fost îndepărtate din seleniul obținut prin distilare în vid.

Seleniul de înaltă puritate posedă caracteristici electrice remarcabile și poate fi utilizat la fabricarea redresorilor cu seleniu de calitate superioară.

A. E. Akopian, M. B. Ordian, K. L. Hudoian, S. P. Ekmekdjian: **Obținerea alcoolului *n*-butilic din 1,3-diclorbutenă-2.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **33**, nr. 9/1960, p. 2146—2148. În prezența unui catalizator de nichel a fost obținut alcoolul *n*-butilic prin hidrogenarea 1,3-diclorbutenei-2 în două faze: *1*) saponificarea 1,3-diclorbutenei-2 cu soluții diluate de alcalii cu obținerea alcoolului γ-clorcrotilic; *2*) alcoolul γ-clorcrotilic se hidrogenează catalitic în mediu de alcool butilic la presiunea de 70—100 at și temperatura de 70—90°C, obținîndu-se *n*-butanolul cu un randament de circa 91%.

P. P. Budnikov, R. A. Beleaev: **Oxidul de beriliu și proprietățile sale.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **33**, nr. 9/1960, p. 1921—1939. Autorii examinează o serie de proprietăți fizice și chimice ale BeO în lumina ultimelor cercetări. Sînt astfel prezentate date cu privire la: cristalografia oxidului de beriliu; indicii de refracție; duritatea oxidului de beriliu sinterizat; căldurile de topire, evaporare, sublimare, formare și disociere; proprietățile termodinamice în funcție de temperatură; proprietățile de fotoemisie și dilatare termică; o serie de caracteristici fizico-mecanice ale pieselor din oxid de beriliu (rezistență la compresiune și dilatare, rezistență la încovoiere, modul de elasticitate, rezistență la forfecare și coeficientul lui Poisson); unele proprietăți electrice și magnetice (conductibilitate electrică specifică, susceptibilitate magnetică, constantă dielectrică), precum și o serie de caracteristici nucleare (secțiune transversală de captare a neutronilor, secțiune transversală de dispersie etc.).

Descrierea acestor caracteristici ale BeO este completată prin proprietățile chimice ale compusului (reacția cu oxigenul, vaporii de apă, H_2O_2, SO_2, sulf halogeni, CS_2, $COCl_2$, CCl_4, acizii minerali, alcalii, carbonul, metalele și oxizii metalici etc.).

G. S. Gonciarov, A. N. Levin, G. D. Mihailov, I. A. Rezokin, N. I. Suşmanov: **Influența ultrasunetului asupra polimerizării în emulsie a stirenului.** Plasticeskie massî, nr. 6/1960, p. 8—10. Articolul tratează acțiunea ultrasunetului asupra procesului de polimerizare în emulsie a stirenului, dovedind experimental că și în acest caz polimerizarea are loc numai în prezență de inițiator, accelerînd substanțial acest proces. Se emite ipoteza că datorită ultrasunetului are loc o degazare accelerată a sistemului (îndepărtarea oxigenului) și formarea unei cantități oarecare de nepoxizi, ceea ce poate servi drept explicație a influenței pozitive a ultrasunetului asupra procesului de polimerizare.

N. I. Parlaşkevici, I. M. Lujkov, V. P. Bildina: **Controlul și reglarea automată a procesului de fabricație a rășinilor fenol-formaldehidice.** Plasticeskie massî, nr. 6/1960, p. 54—57. Automatizarea procesului de obținere a rășinilor fenol-formaldehidice se bazează pe dozarea automată a catalizatorului acestei reacții de policondensare (acid clorhidric sau oxalic).

Concentrația catalizatorului se determină pe baza conductibilității electrice a soluției cu ajutorul unui potențiometru, dozarea propriu-zisă a catalizatorului efectuîndu-se cu ajutorul unui ventil electromagnetic special.

I. A. Mastriukova, E. L. Ghefter, I. S. Kagan, D. M. Pankin, M. P. Sabanova, N. M. Gamper, L. F. Efimova, M. I. Kabacinic: **Insecticide pe bază de combinații organice ale fosforului.** Jurnal obscei himii, vol. **30**, nr. 9/1960, p. 2813—2815. Se descrie sinteza unor esteri formați prin condensarea alcoolului γ-clorcrotilic cu acizii dialchilfosforici, tio- și ditiofosforici.

Studiul acțiunii toxice a acestor combinații a arătat că, pentru animalele cu sînge cald, ditiofosfații sînt cei mai activi, în timp ce pentru insecte, acțiunea toxică maximă o au fosfații.

A. P. Rudenko, N. P. Dobroselskaia: **Rolul unor adaosuri care formează combinații complexe, la sinteza ftalocianinelor. I. Influența derivaților acidului fosforic și a trioxidului de molibden asupra reacției de formare a Fe-ftalocianinei.** Jurnal obscei himii, vol. **30**, nr. 9/1960, p. 3077—3083.

Adaosul unor cantități catalitice de molibden și fosfor sub forma unor combinații — cum sînt fosfatul de amoniu, acidul ortofosforic, trioxidul de molibden sau molibdatul de amoniu — scade viteza de formare a Fe-ftalocianinei din ftalamidă și fier; în schimb, adăugarea acidului fosforpolimolibdenic și fosfomolibdatului de amoniu în astfel de cantități mărește viteza de formare a acestei combinații.

Pe baza datelor experimentale este propus un mecanism de formare a Fe-ftalocianinei din ftalamidă și fier.

D. P. Şcerbov, A. I. Ponomarenko: **Un fotofluorometru simplu cu fotomultiplicator FEU-19.** Zavodskaia Laboratoria, nr. 9/1960, p. 1143—1145. Sînt prezentate schema și modul de folosire a unui fotofluorometru construit de autor, care permite măsurarea obiectivă a intensității fluorescenței lichidelor. Sînt descrise metoda de lucru și funcționarea aparatului, dîndu-se rezultatele obținute în urma determinării galiului cu ajutorul fluorescenței unor soluții acidulate de rodamină C.

Practica folosirii aparatului a dovedit că acesta poate fi larg utilizat în laboratoarele de chimie analitică.

M. A. Vexler: **Aparat de titrare automată pentru analize chimice.** Zavodskaia Laboratoria, nr. 9/1960, p. 1146—1148. Pentru automatizarea unei secții de sinteză organică a fost conceput și verificat în condiții industriale un analizor automat pentru lichide.

Cu ajutorul aparatului se realizează luarea automată a probelor din soluția care urmează a fi analizată, adăugarea reactivilor necesari, efectuarea agitării, menținerea probei la temperatura constantă și titrarea. Se dă schema amănunțită a aparatului și se descrie modul de lucru. Lichidele analizate nu trebuie să conțină suspensii solide sau bule de gaz. Eroarea relativă a determinării: $\pm$ 10%.

K. V. Topcieva, T. V. Antipina, Li He-Suian: **Influența dimensiunii razelor porilor și a altor caracteristici structurale ale catalizatorilor oxidici asupra parametrilor desfășurării proceselor de cataliză heterogenă.** Comunicarea I: **Obținerea catalizatorilor pe bază de silicat de aluminiu cu diferite caracteristici structurale.** Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seria Himia, nr. 2/1960, p, 13—21. Problema obținerii unor catalizatori de o anumită porozitate și studiul influenței configurației geometrice a catalizatorului asupra proprietăților lui catalitice prezintă o deosebită importanță științifică și practică. Autorii au preparat o serie de catalizatori cu diferite dimensiuni ale razelor porilor și au studiat influența factorilor geometrici asupra desfășurării procesului de cracare catalitică a cumenului.

Este descrisă metoda care permite obținerea unor catalizatori cu o mare suprafață specifică, structură omogenă și valori ale razelor porilor ridicate.

A fost preparat un catalizator pe bază de silicat de aluminiu, cu o mare suprafață specifică (450 m^2/g).

D. A. Golovnia, L. A. Pospelova, T. G. Bolotova: **Acidocomplecşi ai ceriului** (IV) **şi uraniului** (IV). Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**, nr. 10/1960, p. 2204—2210. Au fost sintetizaţi numeroşi sulfatocomplecşi şi carbonatocomplecşi ai uraniului (IV) şi ceriului (IV). Discutînd structura acestor compuşi, se ajunge la concluzia că resturile acide din ionul complex pot ocupa unul şi două puncte coordinative în aceeaşi combinaţie complexă. În toate aceste combinaţii, uraniul (IV) şi ceriul (IV) au indicele de coordinaţie egal cu 8.

Unii dintre acidocomplecşii sintetizaţi conţin în sfera de coordinaţie, în afara radicalilor acizi, molecule de apă, uree sau acetamidă. Au fost preparaţi, de asemenea, acidocomplecşi polinucleari ai uraniului (IV) şi ceriului (IV).

N. P. Palei, I. N. Udaltova: **Aplicarea metodei de titrare „cu punct final net" (dead-stop end point) la studiul complecşilor de uraniu** (VI). Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**, nr. 10/1960, p. 2211—2215. Autorii studiază titrarea uraniului (VI) cu complexon III, folosind în acest scop metoda titrării amperometrice „cu punct final net". Prin această metodă a putut fi determinat ionul de uranil dintr-o soluţie de azotat de uranil 0,06 *M*, relevîndu-se utilitatea analitică a acestei metode. În unele cazuri, metoda menţionată poate fi folosită la studiul formării unor combinaţii complexe. Au fost puse în evidenţă pe această cale combinaţii complexe ale ionului uranil cu complexon III, în care raportul

UO_2^{2+} complexon III = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 şi 1 : 4.

Aceste rezultate au fost confirmate prin analiza termogravimetrică şi analiză chimică.

I. V. Spiţin, N. L. Komissarova, M. D. Saţki, I. G. Puşkina: **Studiul carbonatului complex de scandiu şi amoniu.** Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**, nr. 10/1960, p. 2223—2228. A fost efectuat un studiu detaliat al proprietăţilor carbonatului complex de scandiu şi amoniu, folosit la separarea scandiului de alte elemente. Astfel, s-a constatat că descompunerea termică a $NH_4Sc(CO_3)_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$ începe la 120°C şi are loc în trei stadii, rezultînd final Sc_2O_3. Urmărind variaţia solubilităţii $Sc(OH)_3$ în soluţii de $(NH_4)_2CO_3$ de diferite concentraţii la diferite temperaturi, s-a constatat că solubilitatea $Sc(OH)_3$ creşte la mărirea concentraţiei carbonatului de amoniu şi la micşorarea temperaturii.

Autorii au preparat totodată un carbonat complex amorf cu compoziţia $NH_4Sc(CO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$.

I. L. Kotlearevski, L. I. Veresceaghin: **Sinteza bazelor piridinice pe bază de vinilacetilenă.** Com. 4. **Despre condensarea viniletinilcarbinolilor secundari, cu amoniac.** Izvestia Akademii Nauk SSSR, secţia şt. chimice, nr. 9/1960, p. 1629. Prin condensarea carbinolilor vinilacetilenici secundari cu amoniac pe catalizatori de $CdHPO/CaHPO_4$ (20 : 80) şi CdO/Al_2O_3 (30 : 70) la temperaturi de circa 400°C aceştia se descompun în acetaldehidă şi vinilacetilenă. Acetaldehida formată în timpul reacţiei reacţionează, după Cicibabin, cu amoniac şi dă α- şi γ-picoline şi, de asemenea, 2,4-butidină; aldehida propionică conduce la 2-etil-3,5-dimetilpiridină.

A. I. Leonov: **Influenţa mediului gazos asupra mersului proceselor fizico-chimice la oxizi semiconductori la temperaturi ridicate.** Izvestia Akademii Nauk SSSR, secţia şt. chimice, nr. 9/1960, p. 1529. În lucrare sînt expuse rezultatele studiului capacităţii de reacţie a oxizilor ZnO şi Cr_2O_3 în dependenţă de presiunea parţială a oxigenului din mediu gazos. Datele obţinute au fost comparate cu datele asupra proprietăţilor catalitice şi electrice ale acestor oxizi. S-au observat abateri de la raporturile stroechiometrice ale compoziţiei oxizilor semiconductori ca rezultat fie al disocierii oxizilor, fie al adsorbţiei oxigenului.

L. K. Obuhova şi N. M. Emanuel: **Despre compoziţia acizilor la oxidarea *n*-decanului în fază lichidă.** Izvestia, Akademii Nauk SSSR, secţia şt. chimice, nr. 9/1960, p. 1544. Pentru a clarifica atît domeniul de întrebuinţare a acizilor ce se obţin la oxidarea parafinelor, cît şi mecanismul de oxidare, s-a cercetat compoziţia calitativă a amestecului de acizi care se obţin la oxidarea în fază lichidă a *n*-decanului, cît şi cinetica procesului. S-a stabilit absenţa arderii acizilor superiori în procesul de oxidare. Repartiţia acizilor stabilită din datele experimentale nu poate fi pe deplin explicată. Este necesar să se efectueze un studiu mai amănunţit al mecanismului stadiilor separate ale procesului de oxidare.

V. A. Karghin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov şi I. M. Papisov: **Polimerizarea acetonei.** D.A.N. T. 134 nr. 5/1960, p. 1098. În lucrare se arată că, din consideraţii termodinamice generale, polimerizarea în fază lichidă homogenă se poate face numai cu un efect termic pozitiv. Calculîndu-se efectul termic al polimerizării acetonei s-a găsit că este egal cu — 6 kcal/mol, iar cel al acetaldehidei este zero, ceea ce înseamnă că polimerizarea acestora în fază homogenă este imposibilă. Dacă însă se micşorează entropia sistemului iniţial, prin ordinarea monomerului, se micşorează entropia sistemului cu entropia de topire (circa 13 + 3 cal/grad. mol). Astfel devine posibilă polimerizarea, iar starea de fază a monomerului prezintă o influenţă hotărîtoare asupra capacităţii acestuia de a polimeriza.

S-a realizat polimerizarea acetonei la dubla legătură C=O, folosind metoda autorilor pentru polimerizare la temperaturi joase.

S. S. Alikberov, L. P. Sklover, A. S. Sîromiatnikova, A. S. Belanoski: **Folosirea acetonitrilului ca substanţă complexantă la purificarea $SiCl_4$ şi $SiHCl_3$.** Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**. nr. 10/1960, p. 2258—2260. Autorii constată posibilitatea extracţiei cu acetonitril a impurităţilor din tetraclorura de siliciu. Acetonitrilul CH_3CN şi tetraclorura de siliciu $SiCl_4$ formează la temperatura camerei un sistem bifazic stabil, care constă dintr-o solutie de $SiCl_4$ în CH_3CN şi dintr-o soluţie de CH_3CN în $SiCl_4$. Spre deosebire de acest sistem, în sistemul $SiHCl_3$-CH_3CN se constată o miscibilitate totală a componenţilor, ceea ce se explică prin polaritatea moleculelor ambelor substanţe.

Pentru purificarea unui amestec de $SiCl_4$ şi $SiHCl_3$, la acesta s-a adăugat acetonitril şi amestecul a fost supus unei distilări fracţionate. Acetonitrilul formează combinaţii complexe nevolatile cu impurităţile, iar $SiCl_4$ şi $SiHCl_3$ distilă.

D. N. Eremenko, L. A. Tretiacenko, R. I. Iahimovici: **Diagrama de topire a sistemului tantal-vanadiu.** Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**, nr. 10/1960, p. 2290—2293. Lucrarea reprezintă un studiu asupra structurii şi proprietăţilor aliajelor de tantal-vanadiu, în vederea obţinerii diagramei de stare a acestui sistem. În acest scop aliajele de tantal-vanadiu au fost studiate metalografic şi roentgenografic. De asemenea, au fost determinate microduritatea şi temperatura de topire a acestor aliaje. Rezultatele obţinute sînt reprezentate grafic.

S-a constatat că la topirea tantalului cu vanadiu se formează o serie continuă de soluții solide, pentru care s-a stabilit curba de solidificare.

N. A. Malafeev, V. A. Maliusov, N. M. Javoronkov: **Coeficientul de separare a unui amestec de sodiu și potasiu la vaporizare în vid înaintat.** Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**, nr. 10/1960, p. 2342. Autorii prezintă o metodă de determinare a coeficienților de separare la vaporizarea unui amestec de sodiu și potasiu metalic. Au fost date valorile obținute pentru acești coeficienți, cît și schema aparatului folosit la determinarea coeficienților de separare și schema instalațiilor anexe. Determinările au fost efectuate în atmosferă de gaz inert (argon sau azot), la presiuni de $2 \cdot 10^{-3}$—$8 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg între 275 și 370°C. Rezultatele obținute sînt tabelate și reprezentate grafic. De asemenea, a fost calculat drumul liber mediu al moleculelor vaporizate.

V. B. Șevcenko, D. S. Șmidt, E. A. Nenarokomov: **Extracția uraniului (VI) cu tri-*n*-octilamină din soluții azotice.** Jurnal neorganiceskoi himii, vol. **V**, nr. 10/1960, p. 2354—2362. Se prezintă un studiu amănunțit al extracției uraniului (VI) cu soluții de tri-*n*-octilamină în *o*-xilen și tetraclorură de carbon din soluții azotice. Totodată este cercetată natura și stabilitatea combinațiilor uraniului, care trec în aceste condiții în faza organică. Ținînd seama de faptul că azotatul de uranil reacționează deobicei cu azotații bazelor organice, formînd săruri de tipul $ZUO_2(NO_3)_3$ (Z = cation organic) autorii presupun că în soluții azotice de tri-*n*-octilamină ionii de uranil formează o combinație analogă, conform reacției :

$$TOA.HNO_{3\,org} + UO^{2+}_{2\,apos} + NO^{-}_{3\,apos} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (TOAH)\,UO_2(NO_3)_{2\,org}$$

în care TOA = Tri-*n*-octilamina.

Acest mecanism a fost verificat pe baza studiului variației coeficientului de repartiție al uraniului (VI) în funcție de compoziția fazei apoase și organice, precum și pe baza interpretării spectrelor de absorbție a acestor soluții.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE CHIMIE,
Nr. 1/1960 (Cluj)

O parte a muncii științifice a colaboratorilor secției de științe chimice a filialei din Cluj a Academiei R.P.R. se oglindește în publicația periodică a filialei „Studii și cercetări de chimie".

În acest număr al publicației se evidențiază unele din ultimele lucrări ale chimiștilor clujeni.

Acad. R. Ripan, A. Duca și N. Calei comunică *„Studiul izopoliwolframaților prin metoda polarografică derivată"*.

Lucrarea prezentată urmărește stabilitatea, bazicitatea și diferitele echilibre dintre izopoliwolframați, respectiv acizi izowolframici, prin metoda derivată, completată cu date potențiometrice și coulombmetrice.

Același colectiv se ocupă în paginile revistei de *„Studiul izopolimolibdaților prin metoda derivată"*. Autorii lucrării studiază polarografic formarea și stabilitatea izopoliacizilor molibdenului în funcție de pH și de concentrație, cu scopul de a urmări polarografic heteropoliacizii. Întocmai ca în prima lucrare citată a colectivului acad. R. Ripan, și în comunicarea privind studiul izopolimolibdaților a fost urmărită formarea, stabilitatea, neutralizarea și descompunerea diferiților indivizi ai familiei respective.

Acad. R. Ripan, A. Duca și G. Kiss aduc, de asemenea, noi contribuții la cunoașterea *„Rolului apei în structura acidului silico-wolframic"*.

Moleculele de apă care se pierd între 100—250°C au un rol deosebit în procesele oxido-reducătoare. Aceste molecule de apă ($6H_2O$) sînt socotite de autori „cvasistructurale".

În ciclul „Asupra formării și descompunerii termice a apatitei", C. Liteanu și D. Macarovici comunică nota II *„Despre sinteza termică a apatitei"*, arătînd rezultatele determinărilor de densitate și ale analizelor roentgenografice, după metoda Debye-Scherrer. De asemenea, ca un indiciu calitativ, se prezintă evoluția culorii amestecului în funcție de timpul și de temperatura de încălzire. Autorii demonstrează că analiza roentgenografică neînsoțită de o analiză chimică a solubilității relative nu poate da indicații absolut sigure.

Acad. R. Ripan, I. Eger și C. Mirel semnează comunicarea *„Studiu asupra formării fosfatului de magneziu și amoniu în soluții apoase și utilizarea acestora în scopuri analitice"*.

Pornind de la faptul cunoscut că în cazul dozării pe creuzet filtrant a magneziului ca fosfat de magneziu și amoniu se obțin rezultate cu erori în minus, autorii explică aceste erori prin formarea a doi cristaloizi : hexa- și monohidratul respectiv. Autorii propun, de asemenea, dozarea pe creuzet filtrant a magneziului sub formă de hexahidrat al fosfatului de magneziu și amoniu, prin precipitare pe baie de apă.

Din lucrările efectuate de acad. R. Ripan și colaboratorii rezultă că monohidratul poate fi folosit ca îngrășămînt, fiind mai stabil în timp și într-un interval de temperaturi mai ridicate.

În ciclul *„Studii asupra sulfamidelor"* C. Gh. Macarovici, V. Bota și C. Toma publică comunicarea XV *„Asupra separării cromatografice pe hîrtie a o-, m-, p- aminobenzensulfonamidelor, o-, m-, p-aminobenzenamidelor și a o-, m-, p- aminobenzhidrazidelor"*.

În cadrul lucrării a fost urmărită pe de o parte puritatea substanțelor luate în lucru, pe de altă parte influența poziției funcției aminice comparativ cu cea amidică, hidrazidică sau sulfonamidică, asupra puterii de migrare și separare a celor trei izomeri din fiecare grupă, folosind același dizolvant.

În articolul *„Dozarea coulombmetrică a cromului"*, I. Mathe, A. Csathy și A. Richter comunică două noi metode coulombmetrice de dozare a cromului trivalent cu ajutorul electrolizei cu curent constant și potențial controlat.

C. Gh. Macarovici, E. Matiu, E. Perțe și M. Barbu semnează articolul *„Obținerea bioxidului*

de titan din concentratul ilmenitic separat din produse detritice de dacit".

Folosind procedeul cu acid sulfuric autorii au urmărit obținerea TiO_2 pornind de la un concentrat ilmenitic. Studiind influența diverșilor factori (concentrația H_2SO_4, raportul concentrației ilmenitice și a acidului sulfuric, finețea măcinăturii de ilmenit, cantitatea supusă dezagregării și evoluția acesteia, precum și condițiile de hidroliză) autorii au stabilit condițiile cele mai favorabile de obținere a TiO_2 de puritate înaintată (99—99,75%), cu un randament cît se poate de ridicat (85—99%).

În paginile revistei se aduce un omagiu acad. I. Tănăsescu, prin a cărui încetare din viață științele chimice din țara noastră au pierdut unul din cei mai valoroși cercetători, iar învățămîntul superior un profesor cu experiență de mai bine de trei decenii.

Sînt publicate, de asemenea, unele din ultimele lucrări ale acad. I. Tănăsescu.

În comunicarea *„Studii în domeniul tiazolochinoleinelor"* acad I. Tănăsescu și Ibolya Denes analizează o clasă nouă de substanțe heterociclice: tiazolochinoleinele liniare, cu nucleul tiazolic condensat cu cel piridinic. Sînt expuse primele rezultate privind sintezele și proprietățile tiazolochinoleinelor substituite în poziția 2.

În ciclul *„Despre acridone"*, acad I. Tănăsescu, L. Almași și A. Hanz publică nota XXIII: *„Condensarea 2 4-dinitrobenzaldehidei cu benzonitril, anisol fluorbenzen și toluen în prezența acidului sulfuric".*

Pe baza experiențelor făcute autorii ajung la concluzia că, în cazul condensării benzonitrilului cu 2,4-dinitro-benzaldehidă, nu se obțin derivați de tip acridinic. Nici condensare cu anisol nu se poate face.

În cazul fluorbenzenului, reacția de condensare se produce cu formarea a 6-nitro-3-(*p*-fluorfenil)-antranil și a *N*-oxidului-3-nitro--6-fluor-9-hidroxiacridinei.

În comunicarea XXIV *„Condensarea 2,4-dinitrobenzaldehidei cu benzonitril și anisol în prezența acidului polifosforic"*, acad I. Tănăsescu și colaboratorii demonstrează că prin acțiunea 2,4-dinitrobenzaldehidei asupra benzonitrilului nu se obțin substanțe de tip acridinic nici în mediu de acid polifosforic, dar că se formează benzamidă și 2,4 -dinitrofenil -bis (benzamido)-metan.

De asemenea, prin acțiunea 2,4-dinitrobenzaldehidei asupra anisolului în prezența acidului polifosforic se formează 3-nitro-6-metoxi-acridona.

În cadrul ciclului *„Despre fentiazone"*, C. Bodea și V. Fărcășău semnează articolul *„Acțiunea bicromatului de potasiu asupra 3-acicloxi și 3-metoxiclor-fentiazinelor".*

C. Bodea și M. Răileanu semnează comunicarea *„Asupra preparării fentiazin-sulfoxidului".*

În cadrul aceluiași număr, L. Almași și A. Hanz comunică *„O nouă metodă de sinteză a esterilor ditiofosforici micști".*

Revista publică la rubrica „discuții": *„Directivele internaționale pentru nomenclatura anorganică"* transpuse după directivele Uniunii internaționale pentru chimie pură și aplicată și adaptate în oarecare măsură la limba romînă de către C. Gh. Macarovici, membru corespondent al Academiei R.P.R. Aceste directive servesc ca bază de discuții la stabilirea nomenclaturii în chimia anorganică la noi în țară.

De asemenea, sînt publicate *„Principiile proiectului de nomenclatură a combinațiilor anorganice"*, prezentate de Academia de Științe a U.R.S.S. la al VIII-lea Congres de chimie „Mendeleev", principii elaborate de către comisia creată pe lîngă secția de chimie a Academiei de Științe a U.R.S.S. în anul 1955.

Comisia creată pentru elaborarea proiectului de nomenclatură a combinațiilor anorganice consideră că: *„nomenclatura trebuie să asigure definirea simultană a compoziției și caracterul substanțelor anorganice, atît în textul scris cît și în vorbire".*

În general proiectul prezentat nu diferă de proiectul internațional tip de reguli pentru nomenclatură. Reținem că se propune părăsirea unor denumiri ca anhidridă și a unor prefixe ca „piro". De asemenea, în propunerile Congresului al VIII-lea de chimie „Mendeleev" se indică să nu mai fie folosită prezentarea stării de agregare a substanțelor, ca de exemplu „gazul" sulfuric, „gazul" carbonic, „gazele" inerte etc

STUDII ȘI CERCETĂRI — ȘTIINȚE CHIMICE, Nr. 1-2/1960 (Timișoara)

Revista „Studii și cercetări — științe chimice", editată de Baza de cercetări științifice din Timișoara a Academiei R.P.R. publica în nr. 1—2/1960 un bogat material documentar elaborat de cercetătorii bazei.

Prof. C. Drăgulescu și colaboratorii publică comunicarea *„Complecșii metalici ai acidului antranil -N, N-diacetic. II. Asupra complexului* [Fe^{III} -ANDA] Deplasînd cuprul din complexul (Cu-ANDA) prin Fe^{III} autorii determină fotocolorimetric constanta instabilității complexului (Fe^{III} -ANDA). O valoare asemănătoare este găsită și în cazul înlocuirii toriului prin fier din complexul analog (Th-ANDA).

Formarea instantanee în soluția apoasă a acestor complecși și marea lor stabilitate permit titrarea directă a ionului feric cu ANDA în prezența acidului sulfosalicilic.

Prof. C. Drăgulescu, T. Simionescu și D. Lazăr-Jucu publică lucrarea *„Titrarea toriului cu acid hipofosforic în prezență de violet de pirocatehină* (V.P.C)". Metoda permite obținerea unor rezultate satisfăcătoare folosind acid hipofosforic în volumetria toriului, care poate fi titrat direct în prezență de violet de pirocatehină.

J. Dick și C. Drugariu semnează *„O metodă rapidă pentru dozarea manganului sub formă de dilituat (5-nitrobarbituat) de mangan, separarea lui de fier și dozarea acestuia din urmă tot sub formă de dilituat".*

D. Ceauşescu aduce în cadrul aceluiaşi număr al revistei „*Unele observaţii privind conductometria reacţiilor redox*".

Acelaşi autor semnează o lucrare în care studiază „*Posibilitatea determinării sulfaţilor în apă*", după eliminarea calciului şi magneziului cu un amestec Na_2CO_3 — NaOH, precipitînd cu $BaCl_2$ în exces şi retitrînd cu palmitat sau stearat de potasiu, folosind ca indicator fenolftaleina şi apoi eriocrom negru T.

E. Petrovici comunică rezultatele obţinute pentru „*Mărirea randamentului la prepararea cianatului de potasiu din ferocianură prin oxidare cu bicromat*".

Comunicarea sub semnătura E. Laţiu şi L. Cicoare elucidează unele probleme legate de „*Structura silicaţilor alcalini*" şi anume :

— variaţia raportului dintre numărul anionilor O^{2-} şi al cationilor Si^{4+} din seriile silicaţilor Li, Na şi K ;

— calculul energiei comparative de reţeaua cristalină a silicaţilor respectivi ;

— electronegativitatea acestor silicaţi ;

— punctul de topire a silicaţilor respectivi ;

— stabilitatea reţelelor cristaline în raport cu factorul spaţial şi cel energetic care condiţionează această stabilitate.

J. Dick şi S. Rusu-Bordeianu semnează articolul „*Contribuţii la studiul metodelor de extracţie şi de dozare a provitaminei A în vegetale*". Pe baza rezultatelor obţinute autorii propun folosirea unui amestec de dimetil şi dimetilamino-azobenzen pentru dozarea expeditivă, chiar pe teren, a provitaminei A din plantele furajere sau alte vegetale.

În seria „*Studii în domeniul triazinelor simetrice*" G. Ostrogovich şi T. Simionescu comunică noi date „*Asupra caracterului nesaturat (slab aromatic) al inelului S-triazinic : observaţii privind comportarea acestuia faţă de compuşii organomagnezieni*". Autorii pun în evidenţă posibilităţile de sintetizare a unei trialcoil-triazine pornind de la triazină şi compuşi organo-magnezieni.

I. Reichel şi A. Demian publică lucrarea „*Aspecte spectrale ale efectului separator al componenţei centrale triazinice*". Autorii ajung la concluzia că folosirea sistemului triazinic central drept componentă separatoare în sinteza coloranţilor asimetrici prezintă aspecte preparative, tinctoriale şi spectrale interesante şi pozitive şi cu perspective aplicative.

I. Reichel şi R. Vîlceanu aduc noi date în legătură cu sinteza acizilor cetonici aromatici în mediu omogen în prezenţa solvenţilor organici. Se susţine formarea în timpul sintezei a unor combinaţii de adiţie moleculară ($AlCl_3$—CH_3NO_2) verificată prin distilarea în vid a unei soluţii de clorură de aluminiu în nitrometan. Au fost determinate constantele fizico-chimice şi activitatea catalitică a combinaţiilor moleculare de adiţie.

În articolul „*Despre comportarea tinctorială a acidului 2-oxi-3- naftoil-(2,5"- aminonaftol-7')- sulfonic*" I. Reichel şi D. Purdela ajung la concluzia că prin cuplarea acidului 2-oxi-3-naftoil-(2'-6'-aminonaftol-7'-)-sulfonic cu amine aromatice diazotate se pot forma coloranţi monoazoici, reacţia producîndu-se în restul aminonaftol-sulfonic al azotului, cît şi coloranţi diazoici. Aceşti coloranţi sînt în general greu solubili, autorii recomandînd developarea lor direct pe material textil.

În comunicarea „*Un compus nou al acidului nicotinic cu o acţiune bacteriostatică şi antimălurică*" J. Dick şi J. Ristici se ocupă de activitatea nicotinatului de mercur care are puternice însuşiri bacteriostatice şi fungicide. În schimb, nicotinatul de mercur formează, după ce şi-a îndeplinit în tratamentul seminţelor rolul lui antimăluric, prin hidroliză, acid nicotinic care, la rîndul său, este un factor de creştere.

În acelaşi număr al revistei, J. Dick, L. Prod, M. Rocsin şi Gh. Olariu aduc noi contribuţii la studiul sintezei acizilor nitro-azo şi azosulfosalicili „*Derivaţi noi şi acţiunea lor bacteriostatică*".

M. Vanghelovici şi C. Demetrescu comunică „*Sinteze în domeniul medicamentelor spasmolitice*". Autorii au sintetizat următoarele medicamente noi : *N*-difeniloxiacetil-*N'*-dietilaminoetil-hidrazida, difeniloxiacetil-*N'*-piperidiletil-hidrazida, *N*-fenilacetil-*N'*-piperidiletil-hidrazida, difenil-oxiacetil-hidrazida-*p*-dimetilbenzaldehida, fenilacetilhidrazona-*p*-dimetilaminobenzaldehida, etanolamida acidului acetil-difeniloxiacetic, piperidilamida acidului acetildifeniloxiacetic. Medicamentele respective au fost studiate din punct de vedere al acţiunii farmacologice la Institutul medico-farmaceutic din Bucureşti, constatîndu-se că au o acţiune net superioară nervatilului, medicament socotit ca fiind cel mai activ spasmolitic.

În comunicarea „*Despre unele răşini fenolice solubile în uleiuri vegetale. II. Răşini izoamil-fenolformaldehidice*", C. Nanu şi A. Manoviciu relevă că produsul de alchilare a fenolului cu alcool amilic este utilizabil în obţinerea răşinilor tari solubile în uleiuri vegetale, fără a fi necesară o separare riguroasă a unui mono-amil fenol şi cu atît mai puţin a derivatului para.

E. Laţiu, T. Mihai şi L. Cicoare analizează în cadrul aceluiaşi număr bentonitele de Tomeşti-Făget.

Revista mai publică articolele : „*Contribuţii la cunoaşterea compoziţiei chimice a recoltelor de fîn obţinute în anul însămînţării la cîteva amestecuri de ierburi perene*" de P. L. Mureşan, Z. Samoilă şi C. Petrescu, „*Aparat pentru măsurarea cîmpului coercitiv la probe ce iau parte la un proces electrochimic*" de B. Rothenstein şi I. Kremmer, „*Influenţa tratamentului termic în condiţii naturale asupra tensiunilor interne în păturile feromagnetice*" de B. Rothenstein şi A. Munteanu, „*Noi contribuţii la studiul efectului rotocinetic al tensiunii superficiale*" de I. Băbuţia, „*Cercetări asupra peliculei superficiale a unor lichide în rotaţie*" de M. Borneas, I. Băbuţia şi E. Kelman, precum şi „*Deformările ionilor în reţelele silicaţilor insulari în raport cu structura lor cristalină*" de E. Laţiu.

M. LÖBEL: **Îndreptarul tehnicianului chimist**, Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Hotărîrile Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn prevăd în planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi în schiţa planului economic de perspectivă pe 15 ani continuarea creşterii vertiginoase a industriei chimice într-un ritm şi mai rapid. Creşterea se referă atît la mărirea extraordinară a producţiei cît şi la înmulţirea sortimentelor.

Pentru realizarea acestei sarcini excepţionale, introducerea tehnicii noi şi corolarul ei — ridicarea pregătirii profesionale a cadrelor de toate categoriile — sînt mijloacele cele mai eficace.

Tehnica nouă implică nu numai ridicarea muncii intelectuale la un nivel superior dar şi intelectualizarea muncii manuale.

Pregătirea de cadre calificate de toate gradele este considerată în raportul tov. Gh. Gheorghiu Dej ca *„problemă de însemnătate capitală"*.

Pregătirea cadrelor revine, în special, şcolilor şi cărţilor tehnice.

Cartea tehnică trebuie să însoţească pe lucrătorii de toate categoriile atît în şcoli cît şi după terminarea şcolilor — în activitatea lor productivă.

Fiecare categorie de muncitori trebuie să aibă la dispoziţie cărţile de care are nevoie, cărţile pe care le înţelege.

Cărţilor tehnice de nivel mediu li se pretind însuşiri multe şi grele: obiect şi scop bine definite, sistematizare clară şi logică a materialului, judicioasă înlănţuire a ideilor, tratare la nivel accesibil dar fără a se renunta la abordarea aspectelor teoretice strict necesare, stil atractiv, curgător, dezvoltare pînă la detaliile aplicatiilor practice directe. Cartea tehnică de nivel mediu trebuie să stimuleze pe cititor în continuarea şi adîncirea studiului, fără să-l obosească. Cititorul trebuie să găsească în carte rezolvarea integrală a problemelor teoretice şi practice care îl preocupă, de preferinţă cu exemple numerice complet rezolvate, usor de înţeles şi usor de reprodus. „Contemporanul" din 23 decembrie 1960 arată ceea ce muncitorii, tehnicienii şi inginerii aşteaptă de la cartea tehnică.

„Îndreptarul Tehnicianului Chimist" satisface pretentiile enumerate mai sus. El îşi propune şi reuşeşte să prezinte, în 547 pagini, într-o formă accesibilă, cunostintele fundamentale ale chimiei şi o multime de date, metode şi retete care dau răspunsul la preocupările tehnicienilor chimisti din laboratoare şi uzine. Multe din datele şi reţetele cărţii sînt foarte utile şi inginerilor.

În mod logic „Îndreptarul" începe cu un capitol despre *„Mărimi fizice şi unităţi de măsură"* în care se definesc clar şi corect mărimile şi unităţile de măsură importante. Numeroasele relaţii şi tabele de transformare a unităţilor de măsură vor fi bine apreciate. Este un merit al lucrării de a fi adoptat sistemul de unităţi de măsură MKS.

Al doilea capitol *„Noţiuni fundamentale de chimie"* cuprinde expunerea succintă a principalelor cunoştinţe de chimie şi chimie fizică în legătură cu: structura atomilor şi moleculelor (inclusiv noţiuni de radiochimie), sistemul periodic al elementelor, clasificarea compuşilor anorganici şi organici (cu explicarea şi stabilirea formulelor chimice şi cu arătarea principiilor de nomenclatură), legile gazelor (cu exemple de calcul), legile fundamentale ale chimiei şi ale desfăşurării proceselor chimice (echilibrul chimic, catalizatori şi inhibitori, disocierea electrolitică, concentraţia ionilor de hidrogen, indicatori, seria tensiunilor de electrod). Remarcăm în special tabela cu catalizatorii folosiţi în principalele reacţii chimice, tabela de indicatori şi reţetele de indicatori universali. Un material vast este redat în cele 100 pagini ale acestui capitol fără a recurge la condensări greu de înţeles; se simte că autorul a avut tot timpul în vedere forma accesibilă fără a ocoli noţiunile strict necesare chiar dacă ele au la bază teorii mai complicate. Fiecare ecuaţie care exprimă legile studiate este comentată şi aplicaţiile ei sînt ilustrate prin aplicaţii numerice bine alese şi bine explicate.

Al treilea capitol conţine în 80 pagini *„Calcule tehnochimice"*: calculul amestecurilor binare, concentraţia soluţiilor, determinarea coeficienţilor ecuaţiilor chimice, calcule stoechiometrice, întocmirea bilanţului de materiale, calculul consumurilor specifice, calcule termice şi termochimice (călduri latente, călduri specifice, călduri de formaţie, de reacţie, de neutralizare) întocmirea bilanţului termic, calcule electrotermice şi electrochimice. Sînt tratate problemele uzuale care se pun tehnicienilor chimisti prin expunerea bazelor teoretice strict necesare urmată de numeroase exemple reprezentative cu arătarea completă a calculului numeric. Prezentarea este foarte clară, iar rezolvarea exemplelor este atît de amănunţită încît orice tehnician le poate urmări şi apoi efectua calculul care îl interesează.

Al patrulea capitol contine scurte indicatii teoretice şi numeroase tabele referitoare la *„Principalele proprietăţi ale substanţelor"*: densitate, solubilităţi, presiuni de vapori, amestecuri azeotropice binare şi ternare proprietăţi termodinamice ale principalelor substanţe.

În al cincilea capitol sînt date *„Proprietăţile principalelor materii prime şi produse chimice"* (pentru 132 substanţe şi materiale): proprietătile caracteristice după standardele de stat, indicatii de manipulare, depozitare şi transport, indicaţii asupra toxicităţii şi asupra măsurilor de luat pentru prevenirea şi pentru înlăturarea accidentelor. Acest capitol este deosebit de util pentru toti cei care lucrează cu materiale şi substanţe chimice. Este regretabil că spaţiul tipografic nu a permis introducerea unui număr mai mare de materiale şi substante.

Capitolul şase — *„Analiza chimică"* — conţine principiile generale şi metodele curente pentru principalele determinări cantitative ale chimiei anorganice şi elementele de bază ale analizei organice calitative (analiză elementară, analiză funcţională) şi cantitative (indici caracteristici şi cîteva indicaţii orientative pentru dozarea grupelor funcţionale).

Capitolul şapte conţine *„Diverse reţete şi date practice"*: materiale de etanşare şi lipire, purificarea

unor substanţe, vopsele luminescente, unghiul taluzului natural, limite de toxicitate, limite de explozie, amestecuri de răcire, curăţirea şi marcarea sticlei şi porţelanului, caracteristicile recipientelor pentru gaze comprimate, culori caracteristice pentru conducte, rezistenţele chimice ale principalelor materiale plastice, îndepărtarea petelor, măsuri de prim ajutor, şi încă multe altele. Deosebit de interesante şi folositoare sînt tabelele VII-11 şi 12 referitoare la miscibilitatea solvenţilor.

Lucrarea se încheie cu o bogată listă de indicaţii bibliografice (la care ar fi fost util să se facă trimiteri în text pentru cei care ar dori să aprofundeze cercetarea unei teme) şi cu un indice alfabetic (prea sărac).

În întregul său „Îndreptarul" se distinge prin judicioasa alegere a materialului şi printr-o expunere adaptată fiecărui subiect tratat : concisă şi rezumativă pentru unele subiecte şi amănunţită în tratarea altor subiecte şi a calculelor. Nu exagerăm afirmînd că „Îndreptarul Tehnicianului Chimist" este un model de carte tehnică de nivel mediu. Deşi întocmită pentru uzul tehnicienilor cu pregătire medie „Îndreptarul" va fi consultat cu folos şi de cei cu pregătire superioară, ingineri şi chimişti.

Desigur că această primă ediţie a „Îndreptarului" se va epuiza repede şi o nouă ediţie va trebui să fie luată curînd în consideraţie. Socotim că o anchetă la marile uzine chimice va arăta completările dorite pentru viitoarea ediţie ; noi sugerăm ca a doua ediţie să cuprindă şi următoarele :

— tabela notaţiilor standardizate
— tabele sumare de coroziune a metalelor
— tabela cu proprietăţile şi utilizările materialelor plastice uzuale
— reţete fotografice
— tabela cu diametrele, secţiunile şi debitele ţevilor.

Prin editarea „Îndreptarului Tehnicianului Chimist" Editura Tehnică are meritul de a fi realizat o carte foarte utilă în condiţii grafice îngrijite.

Em. Bratu

A. F. PLATE : **Scurt manual de lucrări practice de chimia ţiţeiului,** Editura Universităţii din Moscova, 1960, 95 p.

În manualul de lucrări practice destinat studenţilor, materialul este împărţit în două capitole : metode de analiză a ţiţeiului şi a produselor petrolifere ; reacţii de transformare a hidrocarburilor.

În afară de unele analize uzuale, autorul descrie în prima parte, o serie de metode de analiză noi, folosite deseori în ultimul timp în laborator : rectificarea de laborator, adsorbţia cromatografică pentru separarea hidrocarburilor aromatice, separarea parafinelor cu structură normală sub formă de complecşi cu ureea, determinarea conţinutului în hidrocarburi aromatice cu ajutorul dispersiei relative.

Partea a doua a manualului cuprinde descrierea unor procese catalitice pentru transformarea hidrocarburilor din fracţiunile petrolifere : dehidrogenarea cicloparafinelor, aromatizarea hidrocarburilor parafinice, izomerizarea, hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate şi aromatice, alchilarea benzenului cu olefine, cracarea catalitică etc. Este de remarcat faptul că autorul arată, odată cu descrierea lucrărilor propriu zise, şi metodele de preparare a catalizatorilor, cît şi aparatura specifică.

H. LINDNER : **Elemente de fizică atomică şi nucleară** (traducere din limba germană). Editura Tehnică, Bucureşti, 1960, 292 p.

Importanţa din ce în ce mai mare dobîndită în ultimii ani de fizica atomică şi nucleară, interesul şi dorinţa de a avea la dispoziţie o expunere cuprinzătoare a problemelor fundamentale în legătură cu acest subiect au găsit o rezolvare prin publicarea lucrării „Elemente de fizică atomică şi nucleară" de H. Lindner, a cărei traducere în limba romînă, după a doua ediţie originală, a apărut recent în librăriile noastre. Cartea se adresează tehnicienilor, studenţilor din şcolile superioare care nu au ca obiect de specializare fizica, şi tuturor persoanelor care au numai cunoştinţe matematice elementare.

Cartea cuprinde următoarele părţi : modele atomice, legi importante pentru fizica atomică, învelişul electronic al atomilor, fizica nucleelor atomice şi aplicaţiile ei, fizica particulelor elementare. În lucrare sînt tratate capitolele de bază ale fizicii atomice şi nucleare care dau cititorului o bună privire de ansamblu asupra structurii atomului şi nucleului. În expunere se pune accent pe fizica nucleară şi aplicaţiile sale.

Întrucît atomul, particulele elementare şi cuantele de energie nu sînt accesibile direct intuiţiei, autorul a căutat să se folosească cît mai mult de imagini intuitive, care să înlesnească înţelegerea lucrurilor.

Nu s-a insistat asupra interpretărilor bazate pe mecanică cuantică şi s-a renunţat complet la raţionamentele care decurg din relaţia de impreciziune şi la alte probleme mai dificile, care ar fi necesitat o lărgire considerabilă a cadrului lucrării. Toate noile puncte de vedere cu caracter ştiinţific, ca de exemplu progresele în problemele fuziunii nucleare şi ale clasificării particulelor elementare, au fost cuprinse în lucrare. În acest sens trebuie remarcate şi notele de picior ale redacţiei Editurii Tehnice, care reprezintă completări valoroase pentru text.

K. THINIUS : **Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher,** V.E.B., Verlag Technik Berlin, 1960, 896 p.

Dezvoltarea în ultimii ani a industriei maselor plastice a ridicat pe prim plan şi problema plastifianţilor. În lucrarea sa : „Chimia, fizica şi tehnologia pastifianţilor", dr. K. Thinius a cuprins un număr însemnat de rezultate obţinute de colegii săi, cît şi propriile lui cercetări ; ea oferă cadrelor

tinere, cît şi chimiştilor şi tehnologilor care nu sînt în specialitate, o privire de ansamblu asupra domeniului plastifianţilor, atît de important din punct de vedere tehnico-economic.

Lucrarea este împărţită în trei părţi.

Prima parte se referă la problemele generale legate de plastifianţi: acţiunea lor de dizolvare pentru polimeri, compatibilitatea cu polimerii, activitatea plastifianţilor, influenţarea proprietăţilor mecanice ale polimerilor, influenţarea proprietăţilor dielectrice ale polimerilor, acţiunea plastifianţilor în contact cu lichide, gaze, vapori, lumină etc.

Partea a doua, cea mai vastă, cuprinde descrierea celor mai importante grupe de plastifianţi: hidrocarburi, alcooli şi fenoli, derivaţi ai fosforului, derivaţi ai amoniacului, derivaţi cu grupe nitro şi nitrozo, plastifianţi cu sulf, cu grupe SO_2, sulfoxizi şi sulfone cu nalogeni, plastifianţi cu grupe carboxil, cu grupe carbonil etc.

Partea a treia este rezervată unor probleme speciale, ca, de exemplu, metodele de prelucrare a plastifianţilor cu compuşi macromoleculari, recuperarea plastifianţilor din deşeuri etc.

Un număr impresionant de tabele — peste 300 — cuprinzînd rezultate sugestive, completează textul foarte bogat şi documentat.

Publicarea unei asemenea lucrări reprezintă o valoroasă contribuţie la completarea literaturii mondiale de specialitate.

LUCRARI DIN PLANUL DE APARIŢIE PENTRU ANUL 1961 AL EDITURII TEHNICE

* * * **Metodele fizico-chimice de analiză** (original, 30 coli ed., 20 lei, legat).

Lucrarea cuprinde descrierea celor mai moderne metode fizico-chimice de analiză în diferite sectoare de activitate: metalurgie, chimie, farmacie şi alte domenii. Se dau indicaţii de analiză precisă a urmelor de impurităţi în metale, medicamente şi produse chimice, precum şi metode de analiză rapidă a mineralelor şi minereurilor.

Cartea descrie modul de funcţionare şi întreţinere a aparaturii necesare analizelor: spectrografe, polarografe, potenţiometre, fotocolorimetre ş.a.

Lucrarea se adresează tehnicienilor, chimiştilor şi inginerilor care lucrează în laboratoare de analiză în diferite domenii.

R. Pribil, **Complexonii în chimia analitică** (traducere, 37 coli ed., 31 lei, legat).

Cartea cuprinde o descriere amănunţită a folosirii substanţelor complexometrice în analiza chimică. Autorul descrie amănunţit folosirea complexonilor în analiză, indicînd metode concrete de analiză pentru multe elemente sau materiale.

Volumul se adresează personalului calificat din laboratoare de analiză din întreprinderi şi institute de cercetări.

Z. Zagorski, **Automatizarea în chimia analitică** (traducere, 9 coli ed., 6,50 lei, broşat).

Lucrarea prezintă realizările cele mai noi şi tendinţele automatizării în chimia analitică. Ea cuprinde descrierea analizoarelor şi a automatelor folosite în automatizarea metodelor volumetrice, gravimetrice, în analiza de gaze, care şi-au găsit aplicare în cele mai variate domenii, cum sînt chimia, biochimia, geologia, metalurgia, medicina etc. Este, de asemenea, descrisă automatizarea metodelor complexe (spectrografe automate, higrometre automate etc.) şi se subliniază rolul fizicii, chimiei şi al electronicii în dezvoltarea automatizării.

Lucrarea se adresează chimiştilor şi inginerilor chimişti din industrie şi din institutele de cercetări.

E. Beral, M. Zapan, **Chimia organică** (original, 37 coli ed., 25 lei, legat).

Cartea cuprinde o expunere complexă a tuturor noţiunilor de chimie organică.

Ţinînd seama de dezvoltarea modernă a chimiei organice, în această ediţie au fost revăzute şi completate noţiunile fundamentale de structură şi de mecanisme de reacţie. S-a insistat, de asemenea, asupra menţionării celor mai importante procese industriale, subliniindu-se metodele de preparare care au aplicaţii reale la noi în ţară; în special, s-a insistat asupra capitolelor de deosebită importanţă tehnico-economică (produse pentru industria maselor plastice, a cauciucului de sinteză, a antibioticelor etc.).

Cartea se adresează cadrelor medii din industriile chimice, înlesnindu-le înţelegerea şi însuşirea materialului din lucrările de tehnologie organică.

I. I. Lurie, **Tabele de calcul în chimia analitică** (traducere, 20 coli ed., 15,50 lei, legat).

Lucrarea cuprinde formule şi tabele de calcul pentru cele mai uzuale metode de analiză chimică: tabele de densităţi, solubilităţi, constante de disociaţii, factori chimici, greutăţi specifice, caracteristici electrochimice ca: potenţiale de oxido-reducere, curbe de polarizare şi altele. De asemenea, formule de transformare şi de calcul pentru multe domenii de analiză: gravimetrie, volumetrie, metode optice, electrice şi altele.

Cartea se adresează lucrătorilor din laboratoarele de analiză din metalurgie, chimie, farmacie, medicină, geologie.

PROCEDEU PENTRU VALORIFICAREA INTEGRALĂ A ZGURILOR METALURGICE.

Brevet R. P. R. 42374/216 din 5.08.1960 ; 42789/226 din 30.07.1960 ; 42831/227 din 30.07.1960 :
Autor : T. D. Ionescu.

Zgurile metalurgice, provenite — în cantităţi enorme — de la siderurgie, de la metalurgie sau aliajele neferoase, au găsit utilizări inferioare — ca atare (balast, agregate la betoane etc.) — sau superioare, chimice, pentru o parte dintre componenţii lor (silicaţii şi aluminaţii la cimenturi ; extragerea unor metale conţinute) ; restul metalelor, mai puţin valoroase, şi în general silicea, nu au putut fi valorificate.

Prin invenţia de faţă, zgurile sînt măcinate şi valorificate integral, chimic, pe calea cunoscută a dezagregării acide, cu acizi minerali (clorhidric sau sulfuric, concentraţi, diluaţi sau ape acide reziduale), sau prin barbotarea de gaze care conţin bioxid de sulf şi bioxid de carbon prin suspensia lor apoasă. Din soluţiile acide rezultate se separă mai întîi, după gelificare, silicea, cu obţinerea de gel de silice, care, finisat, are calităţi superioare, datorită porozităţii şi impurităţilor metalurgice. Din soluţia rămasă se pot apoi extrage alte metale.

S-a constatat că soluţia acidă, ca atare sau după separarea metalelor, constituie un coagulant eficace pentru limpezirea apelor potabile şi industriale sau reziduale, care lucrează foarte activ în concentraţie de 3—5 cm^3/l de apă. Un coagulant pastuos, mai eficace şi convenabil, se obţine prin atacarea, cu coagulantul lichid, a noi cantităţi de zgură metalurgică, cu sau fără adăugarea de acid. Din zgura dezagregată acid rămîne un reziduu solid, cu conţinut ridicat de silice şi metale grele, care poate înlocui nisipul, ca fondant, în procesele pirometalurgice. Cînd zgura provine din metalurgia neferoasă, acest reziduu poate atinge un conţinut suficient de ridicat de aur, argint, metale platinice, cupru, plumb, zinc etc. şi poate fi prelucrat economic pentru extragerea acestora, în total sau în parte.

Prin aplicarea invenţiei pot fi valorificate economic cantităţi masive de zguri aflate pe haldele unor întreprinderi ; se obţin geluri superioare de silice, metale valoroase, coagulanţi pentru limpezirea apelor, ieftini şi eficace, şi reziduuri silicioase, încă utilizabile. Coagulanţii pot servi la limpezirea apelor în rîuri — problemă importantă în prezent, cînd amplasarea diverselor obiective industriale cere ape bine limpezite.

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA VINILDERIVAŢILOR UŞOR POLIMERIZABILI. BREVET R.D.G. 19.105/1960. Cl. 120, 19/01.

Etil-derivaţii — etilbenzenul, dietilbenzenul, etilpiridina — trecuţi peste substanţe de contact la temperaturi înalte, în prezenţa gazelor inerte, se transformă în vinilderivaţii corespunzători. Întrucît vinilderivaţii formaţi au tendinţa de a se polimeriza, se obţin randamente mici.

Pentru evitarea polimerizării, se recomandă ca amestecul de reacţie, la ieşirea din tubul de cataliză, să fie tratat cu cantitatea dublă sau triplă de vapori de apă. Acest amestec este apoi răcit şi separat de stratul apos. Randamentul dehidrogenării este de circa 60%.

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ETILENEI. BREVET R.D.G. 18.584/1960. Cl. 120, 19/01.

Hidrocarburile parafinice gazoase, încălzite la temperaturi de peste 600°C, se transformă parţial în etilenă ; concomitent se formează şi alte produse, printre care metanul.

Pentru obţinerea de randamente bune în etilenă se recomandă trecerea unui amestec de hidrocarburi parafinice şi vapori de apă, încălzit la 880°C, printr-un reactor tubular, umplut cu bile de porţelan. Se obţine etilenă cu un randament de 80%, metanul formîndu-se, în aceste condiţii, în cantităţi mici. Temperatura de 880°C este optimă pentru formarea etilenei.

Rectificare

La articolul G. Balica, Rev. Chim. nr. 9, p. 527, eroarea făcută la metoda iodometrică faţă de cea clasică nu este — 0,05%, ci + 1,01%.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia : Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria : str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

LIVREAZĂ:

- **Amoniac anhidru şi soluţie 25% o**
- **Acid azotic 98% o**
- **Azotat de amoniu**
- **Uree**
- **Acid sulfuric tehnic, oleum 20% o şi acid sulfuric de acumulatori**
- **Nitroceluloză pentru lacuri**
- **Ampora — material poros pentru izolări acustice şi termice**
- **Clei „Urelit“** } adezivi sintetici pentru panele, placaje şi plăci aglomerate din lemn
- **Clei „Urefor“** }

COMBINATUL CHIMIC „I.V. STALIN“

ORAŞUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

La I.I.S. SOLVENTUL

SOLVENTI - PLASTIFIANTI
PENTRU MASE PLASTICE
Lacuri, vopsele, etc.

LA CERERE PUTEM FABRICA:

DIETIL FTALAT
2E.H. FTALAT
TRIACETINA
ACETINA

I. I. S. Solventul Spl. Titulescu Nr. 31 Timişoara

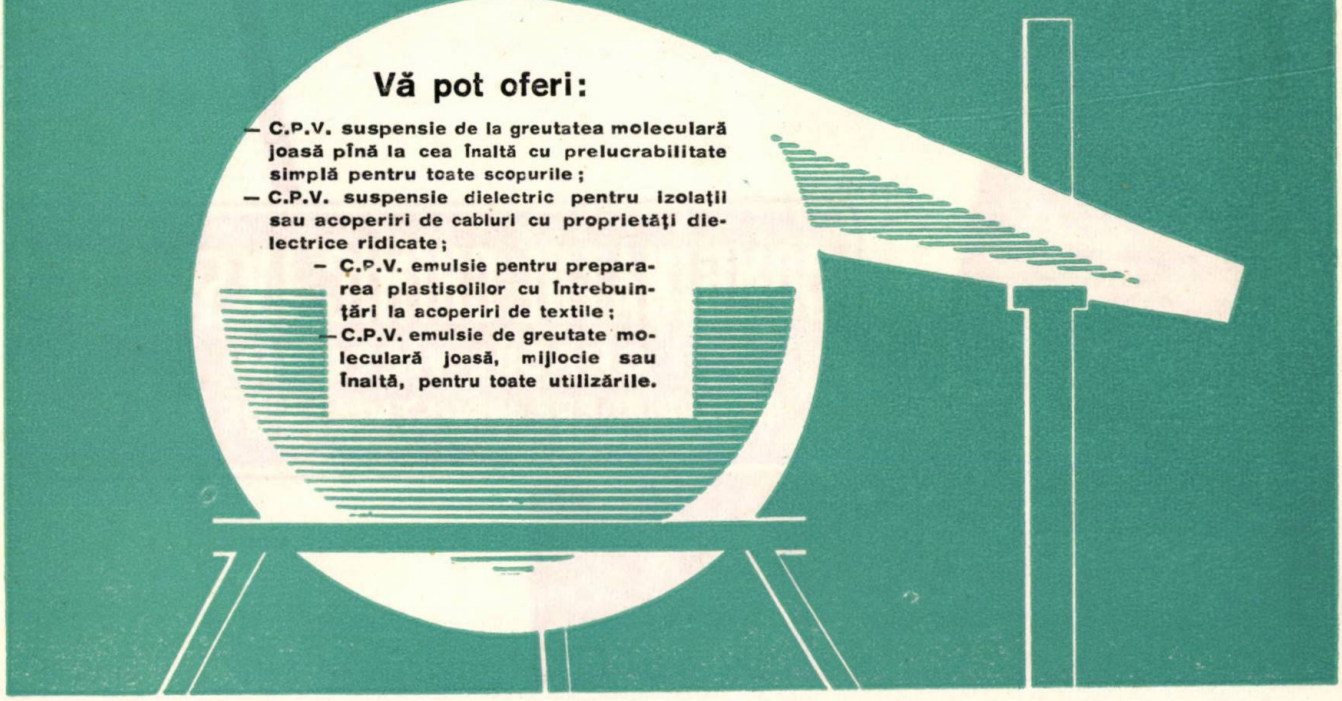
MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI

„UZINELE CHIMICE TURDA"

CAL. ARMATA ROŞIE Nr.18 - TEL. 503-505

Vă pot oferi:

— C.P.V. suspensie de la greutatea moleculară joasă pînă la cea înaltă cu prelucrabilitate simplă pentru toate scopurile;
— C.P.V. suspensie dielectric pentru izolaţii sau acoperiri de cabluri cu proprietăţi dielectrice ridicate;
— C.P.V. emulsie pentru prepararea plastisolilor cu întrebuinţări la acoperiri de textile;
— C.P.V. emulsie de greutate moleculară joasă, mijlocie sau înaltă, pentru toate utilizările.



METRIMPEX
M
BUDAPEST

MIKROTITRATOR

Tehnica diluării cu ajutorul inelelor spiralate prin procedeul MIKROTITRATOR simplifică şi accelerează titrarea serologică, furnizînd chiar în cazul unor cantităţi extrem de mici de reactiv rezultate foarte precise.

Noua micrometodă este atît de simplă, încît cu puţină experienţă şi utilizînd 6 inele şi 6 tipuri de substanţe se pot realiza concomitent diluările respective. Un avantaj deosebit îl constituie faptul că prin utilizarea acestei metode se consumă aproximativ a zecea parte din cantităţile de reactiv necesare în cazul pipetării.

EXPORT: **METRIMPEX**

ÎNTREPRINDERE UNGARĂ DE COMERŢ EXTERIOR PENTRU PRODUSELE INDUSTRIEI DE INSTRUMENTE.
ADRESA POŞTALĂ: BUDAPESTA 62, CĂSUŢA POŞTALĂ 202, UNGARIA.
ADRESA TELEGRAFICĂ: INSTRUMENT BUDAPEST.

Între ieri şi astăzi

s-au petrecut peste tot schimbări.
Dacă într-o anumită epocă, cismele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent încălţămintea uşoară, elegantă şi frumoasă ne uşurează voiajul. Şi aici, chimia este un auxiliar preţios, care favorizează satisfacerea exigenţelor omului modern. Produsele speciale, ca :

Pepsizym, Falipol, Satilan

acţionează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor şi permit realizarea efectelor dorite.

Specialiştii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Produsele Uzinei Metalurgice

21 DECEMBRIE

Copșa Mică

UZINA METALURGICĂ „21 DECEMBRIE" COPȘA MICĂ

SÎNT DE O CALITATE SUPERIOARĂ AVÎND O PURITATE AVANSATĂ

Extinctiometer

Noul spectrofotometru ieftin pentru determinări de serie

Deservire foarte simplă și rapidă

Citire directă

Precizie avansată

Prin numeroase dispozitive suplimentare, livrabile separat, aparatul devine universal

La cerere se poate obține o descriere detaliată!

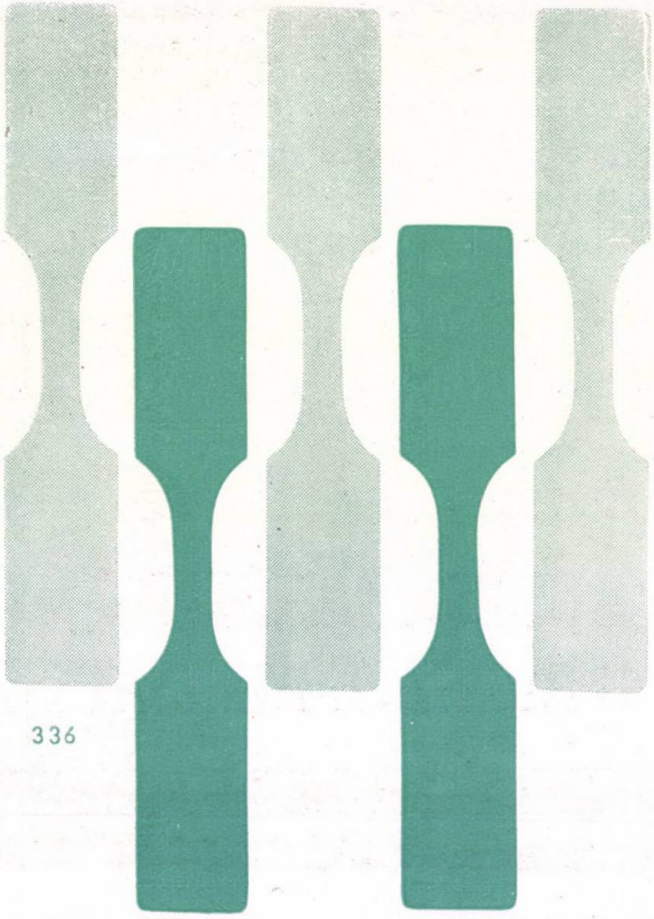
EXPORT

INTREPRINDERE UNGARĂ DE COMERȚ EXTERIOR PENTRU PRODUSELE INDUSTRIEI DE INSTRUMENTE

METRIMPEX BUDAPEST

METRIMPEX

ADRESA POȘTALĂ : BUDAPESTA 62, CĂSUȚA POȘTALĂ 202, UNGARIA— ADRESA TELEGRAFICĂ : INSTRUMENT BUDAPEST

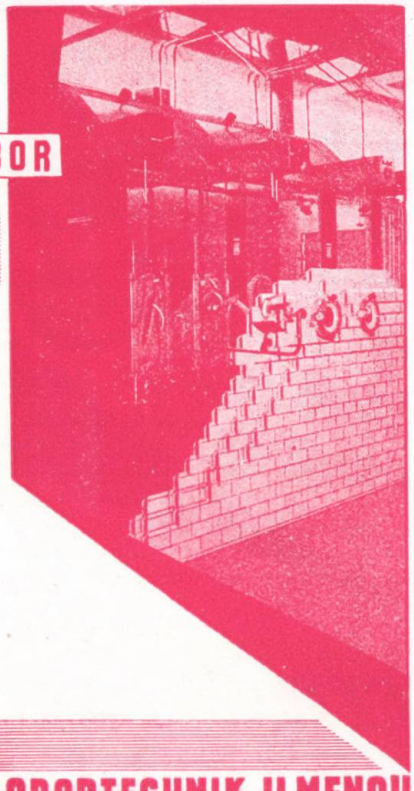


336

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

UTILAJE PENTRU LABORATOARE CHIMICE ŞI RADIOCHIMICE

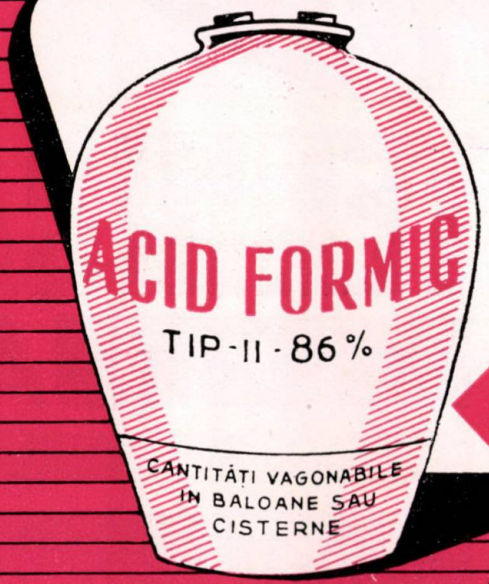


ILM LABOR

LABORTECHNIK ILMENAU

- Mobilier de laborator
- Celule incandescente
- Aparatură pentru lucrări cu izotopi
- Maşini moderne electronice de agitat
- Cernătoare vibratoare electromagnetice cu site de control granulometric
- *p*H--metre
- Cromatografe pentru geze după metoda Janak
- Agitatoare magnetice
- Pompe de vid cu 1 şi 2 trepte pînă la 30 m^3/h
- Vacuummetre etc.

LABORTECHNIK ILMENAU
Aparate şi utilaje de laborator
Ilmenau - Thüringen ● Mariengasse 1
Republica Democrată Germană



UCNT

UZINELE CHIMICE

NIC. TECLU

COPȘA MICĂ

PRODUC

ULTRAMARIN

FABRICAT LA I.I.S. „METALOCHIMICA" PLOIEȘTI

Pentru:

— vopsele în uleiuri,
— culoare complimentară pentru alb:
— în fabricarea zahărului,
— în soluțiile de var în gospodării,
— în construcțiile industriale,

folosiți:

— pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

ISRS

INGINERI ŞI TEHNICIENI

Citiţi publicaţiile editate de

Institutul de Studii Romino-Sovietic al Academiei Republicii Populare Romine

Analele Romino-Sovietice, seriile :

Metalurgie
Matematică-Fizică
Chimie

Revistele de Referate, seriile :

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor Romino-Sovietice, seria Tehnică

Buletinul de informare ştiinţifică

care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experienţă a ştiinţei şi tehnicii sovietice şi vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii şi agenţii poştali, difuzorii de presă din întreprinderi şi instituţii şi direct la Institutul de Studii Romino-Sovietic, Bucureşti str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

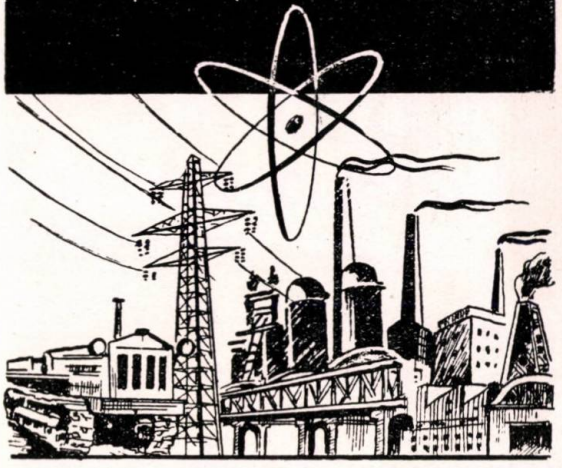
Citiţi

TEHNICA NOUĂ

ORGAN AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR

Vă informează săptămînal

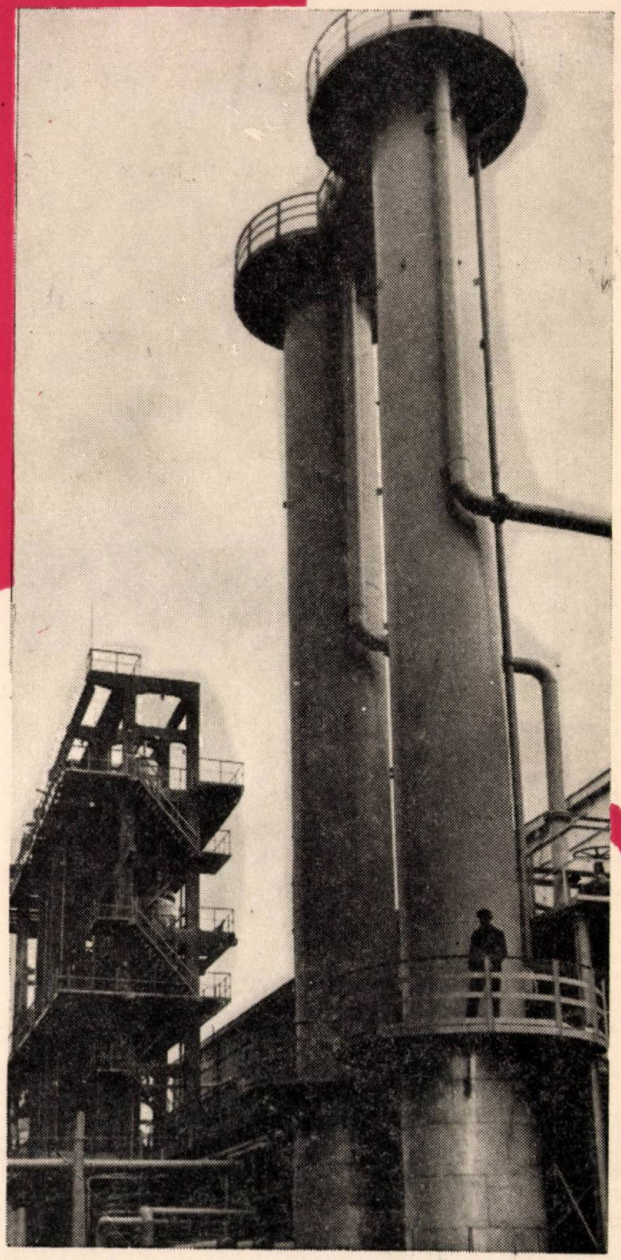
ASUPRA ULTIMELOR REALIZĂRI TEHNICE DIN ŢARĂ ŞI STRĂINĂTATE



COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL : 26 LEI

Redacţia şi administraţia : Bucureşti, Calea Victoriei 118

Telefon 13.27.60 – 14.06.24



I. Articole din bachelită modificată cu cauciuc

1. Ambalaje pentru industria cosmetică

II. Din aminoplast

1. Capace și bușoane pentru flacoane și borcane
2. Ambalaje diferite

III. Din celuloid

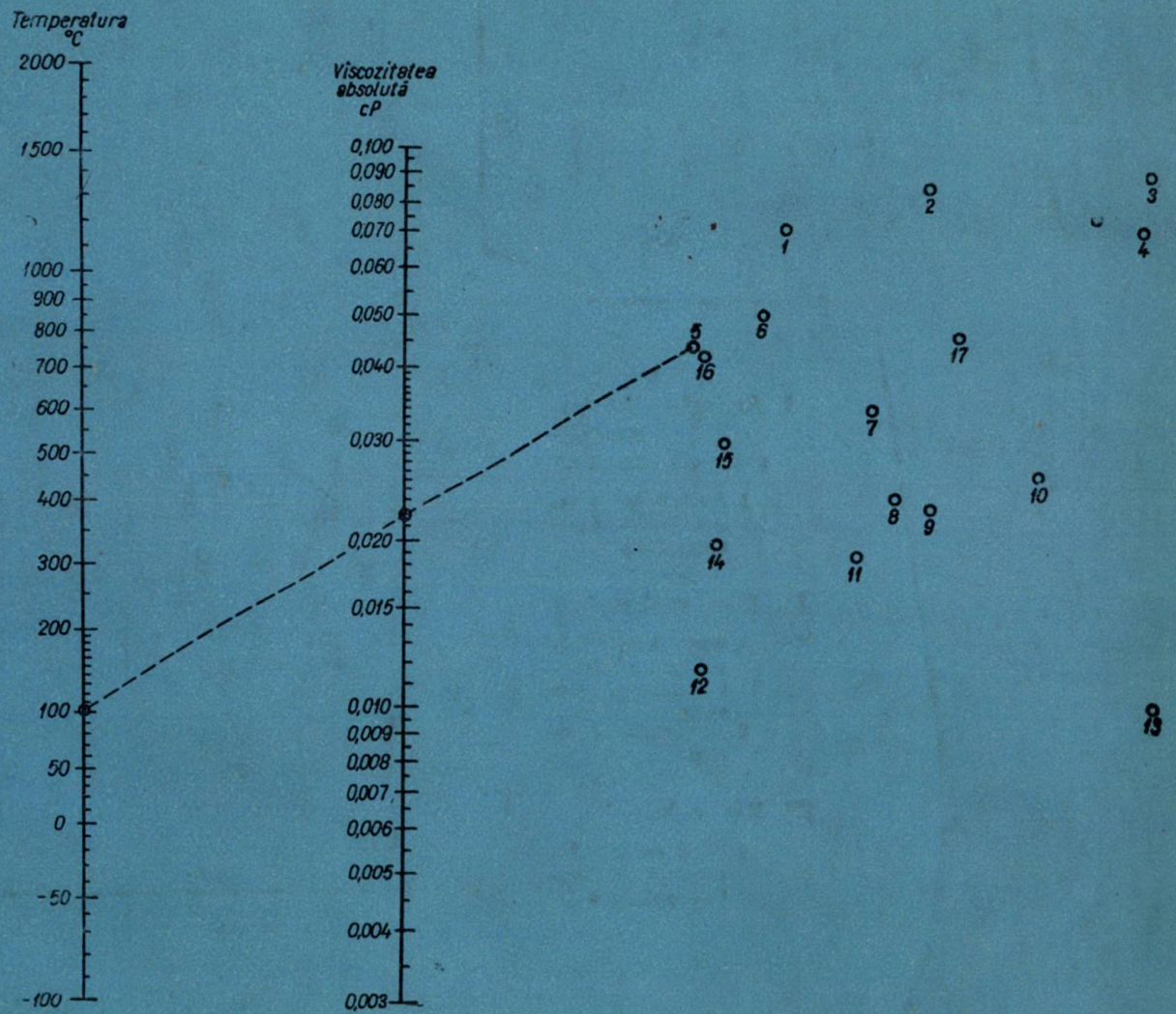
1. Plăci de diferite grosimi și culori sidefate

Nota

Pentru producția de serie, furnizorul execută proiectarea și sculele necesare presării pieselor respective

COMBINATUL CHIMIC Făgăraș

Nomograma pentru determinarea viscozităţii gazelor la diferite temperaturi



1 — O_2; *2* — NO; *3* — CO_2; *4* — HCl; *5* — aer; *6* — N_2; *7* — SO_2; *8* — CH_4; *9* — H_2O; *10* — NH_3; *11* — C_2H_6; *12* — H_2; *13* — C_6H_6; *14* — $9H_2 + N_2$; *15* — $3H_2 + N_2$; *16* — CO; *17* — Cl_2.

Exemplu de folosire:

Se cere viscozitatea absolută a aerului la 100°C. Se uneşte punctul *5* — corespunzător aerului — cu punctul 100°C de pe scara temperaturilor. La intersecţia cu scara viscozităţilor absolute se găseşte valoarea de 0,0218 cP căutată.

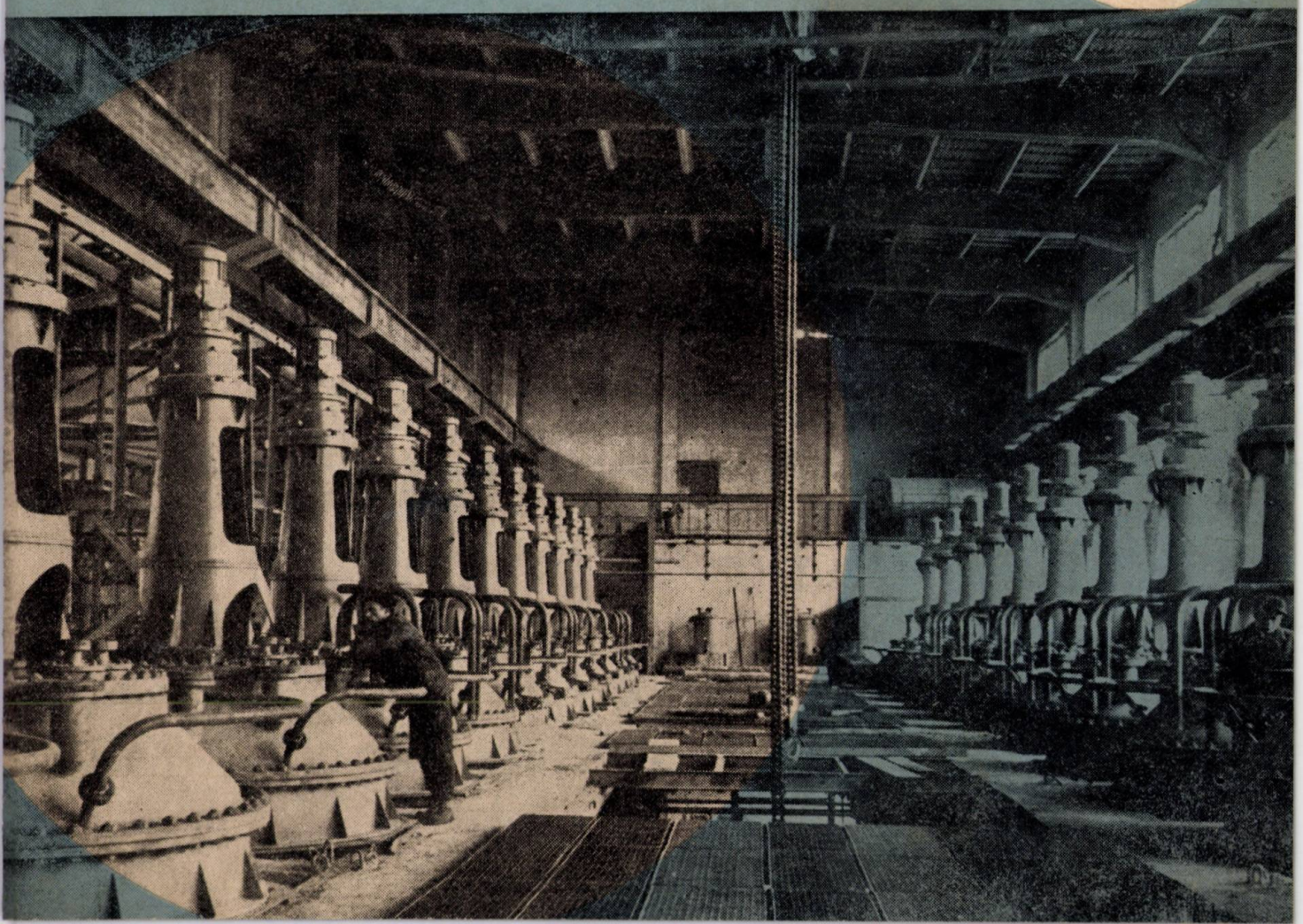
I. P. 3 c. 4331 — Bucureşti

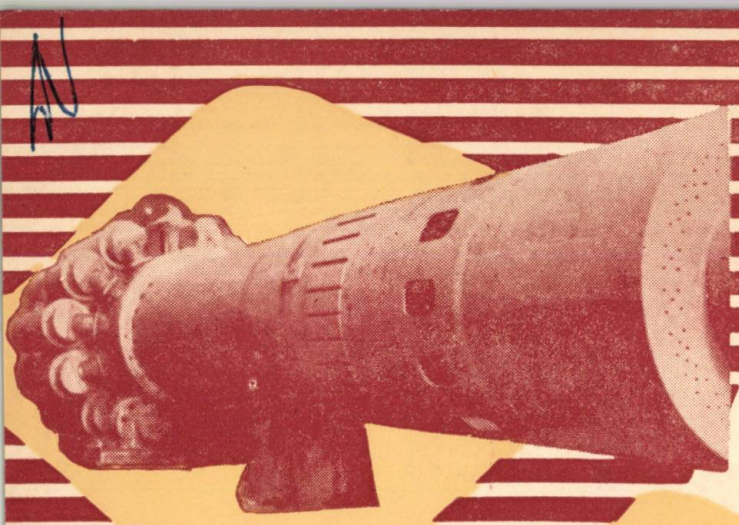
Lei 5

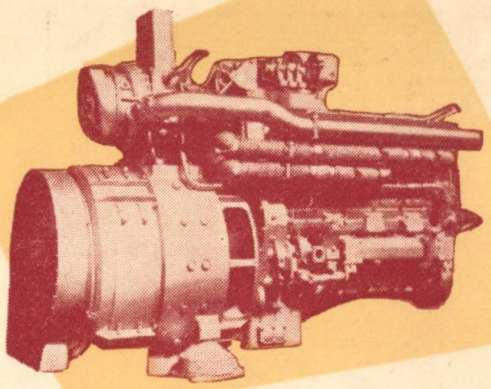
E 1446

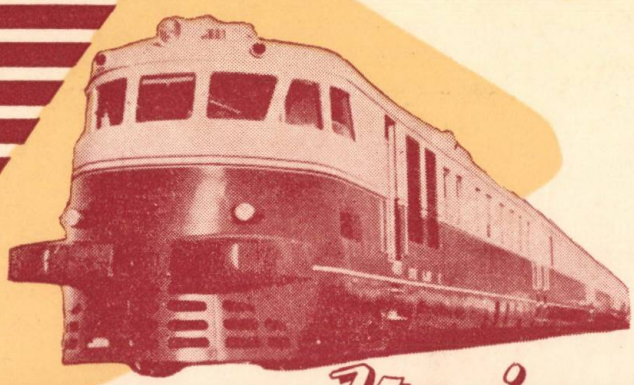
REVISTA DE CHIMIE

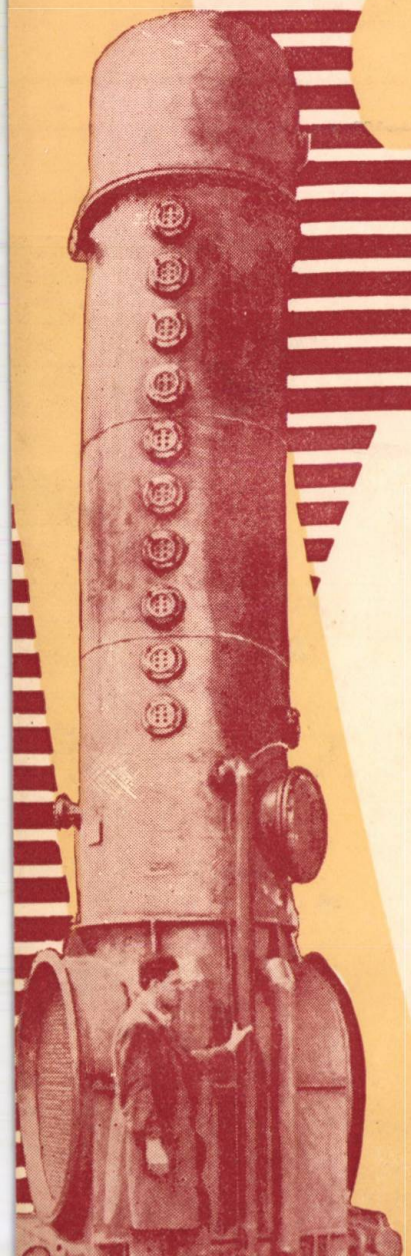
București, martie 1961, Vol. 12, p. 129—192, ar. 3











Uzinele 23 AUGUST Bucureşti

E X E C U T Ă :

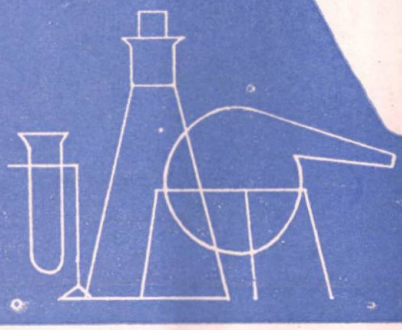
Agregate şi aparataje pentru industria chimică,
Agregate şi utilaje pentru industria siderurgică,
Motoare Diesel de la 100 la 1 000 CP,
Linii ciment de 800 şi 1 200 t/zi,
Material rulant,
Locomotive de manevră pentru cale normală,
Locomotive de mină,
Automotoare de mare viteză şi capacitate,
Vagoane cisternă de mare capacitate,
Vagoane speciale pentru siderurgie,
Frîne cu aer comprimat pentru material rulant.

TURNĂTORII ŞI OŢELĂRII

Piese turnate din oţel pînă la 25 t/bucata,
Piese turnate din oţel manganos,
Piese turnate din fontă,
Piese forjate liber,
Piese matriţate,
Oţeluri aliate de construcţii,

LIVREAZĂ:

— Amoniac anhidru și soluție 25%
— Acid azotic 98%
— Azotat de amoniu
— Uree
— Acid sulfuric tehnic, oleum 20% și acid sulfuric de acumulatori
— Nitroceluloză pentru lacuri
— Ampora — material poros pentru izolări acustice și termice
— Clei „Urelit" } adezivi sintetici pentru panele, placaje și plăci aglomerate din lemn
— Clei „Urefor" }



COMBINATUL CHIMIC „I.V. STALIN"

ORAȘUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

„UZINELE CHIMICE TURDA"

CAL. ARMATA ROȘIE Nr. 18 - TEL. 503-505

Vă pot oferi:

— C.P.V. suspensie de la greutatea moleculară joasă pînă la cea înaltă cu prelucrabilitate simplă pentru toate scopurile;
— C.P.V. suspensie dielectric pentru izolații sau acoperiri de cabluri cu proprietăți dielectrice ridicate;
— C.P.V. emulsie pentru prepararea plastisolilor cu întrebuințări la acoperiri de textile:
— C.P.V. emulsie de greutate moleculară joasă, mijlocie sau înaltă, pentru toate utilizările.

Produsele Uzinei Metalurgice

21 DECEMBRIE

Copșa Mică

UZINA METALURGICĂ „21 DECEMBRIE" COPȘA MICĂ

SÎNT DE O CALITATE
SUPERIOARĂ
AVÎND O PURITATE AVANSATĂ

La I.I.S. SOLVENTUL

SOLVENTI - PLASTIFIANTI
PENTRU MASE PLASTICE
Lacuri, vopsele, etc.

LA CERERE PUTEM FABRICA:

DIETIL FTALAT
2 E.H. FTALAT
TRIACETINA
ACETINA

I.I.S. Solventul Spl. Titulescu Nr. 31 Timișoara

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 3, martie 1961

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

CUPRINS

Pag.

I. Buda, Prăjirea prin fluidizare a concentratelor de zinc şi pirită la o uzină de metalurgie neferoasă 129

I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, Obţinerea siliciului de înaltă puritate prin procedeul SiJ_4 137

I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, Obţinerea siliciului spectral pur prin disocierea silanilor 144

A. Antonescu, M. Fruchter, Fabricarea aliajului aluminiu-siliciu pe cale electrotermică din caolin indigen 150

I. Răşenescu, Ecuaţia generalizată a bilanţului caloric pentru instalaţiile de evaporare cu efect multiplu 156

A. Velniceru, I. Simulescu, Proprietăţi fizico-chimice ale mijloacelor chimice pentru protecţia plantelor. I. Determinarea diametrului maxim al particulelor şi a reziduului pulberilor de pesticide . . 161

D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze. II. Principiile teoretice ale cromatografiei de gaze 165

LABORATOR

W. Unterman, Dozarea colorimetrică a procain-penicilinei în prezenţa altor antibiotice 170

M. Ceamis, Îmbunătăţirea calităţii uleiurilor sulfatate 171

A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, Analiza prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid a unor amestecuri de hidrocarburi C_5—C_7 . . . 173

SCURTE COMUNICĂRI

S. Arizan, M. Sterescu, Dozarea polarografică a 3-metil-cromonei . 177

A. Pop, R. Popescu, M. Barbul, Analiza prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid a produsului de dehidrogenare a ciclopentanului . . 177

M. Sterescu, S. Arizan, Dozarea polarografică a flavon-7-hidroxi-acetatului de etil 178

CRONICĂ 179

DOCUMENTARE 181

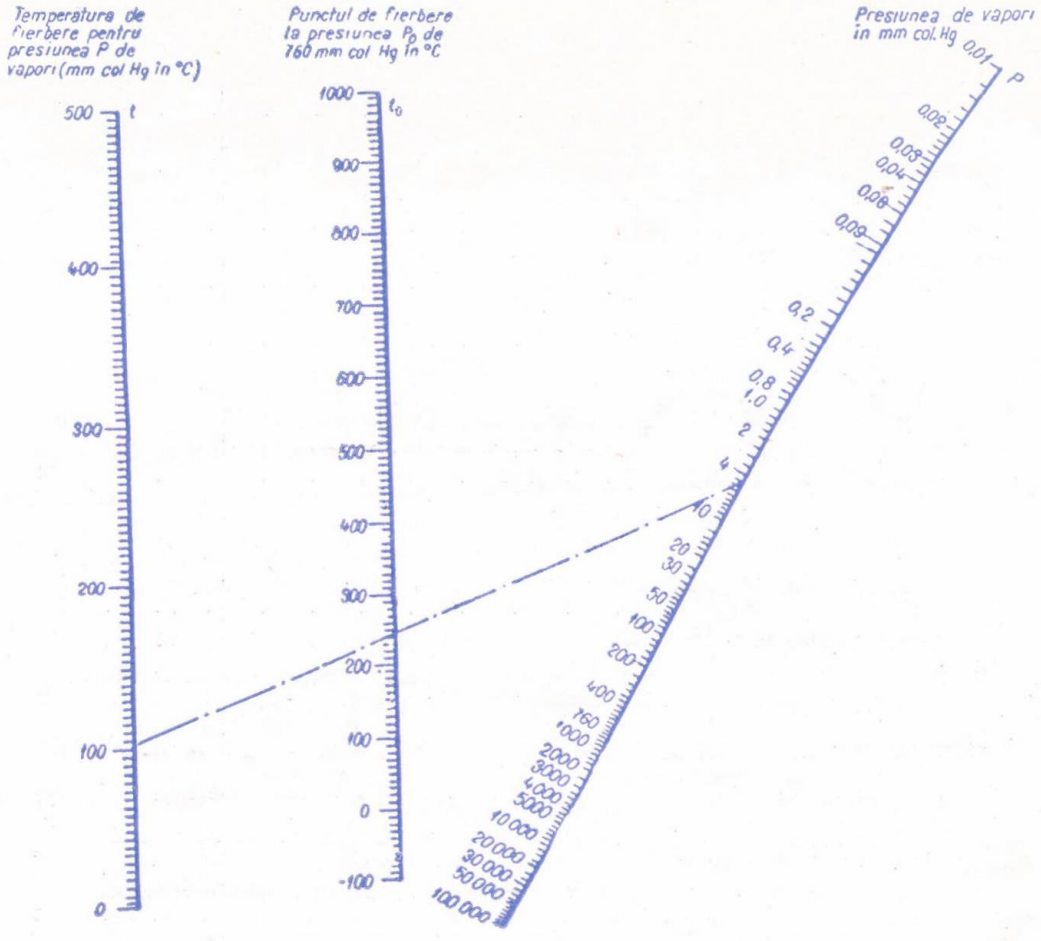
INFORMAŢII ECONOMICE 184

RECENZII 187

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R, şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Şorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**,

Nomogramă pentru calculul presiunii de vapori şi al temperaturii de fierbere la diferite presiuni ale hidrocarburilor sau ale fracţiunilor de ţiţei



Exemplu de calcul:

Se caută temperatura de fierbere la presiunea normală $P_0 = 760$ mm col Hg a unei fracţiuni de ţiţei care la 5 mm col Hg fierbe la 100°C.

Raza de unire a punctului 100 pe scara t cu punctul S pe scara p dă, la punctul de intersecţie pe scara t_0, la presiune normală de 760 mm col Hg, temperatura de fierbere de $t_0 = 250$°C.

(După *Standard methods for testing petroleum and its products*, Institute of Petroleum London).

Intreprinderea Poligrafică Nr. 3 c. 121 — Bucureşti

Lei 5

СОДЕРЖАНИЕ

И. Буда, Обжиг цинковых и пиритовых концентратов в кипящем слое на одном из металлургических заводов 129

И. Нидеркорн, О. Крянга, В. Краю, М. Бурней, И. Нику, Получение кремния высокой чистоты посредством $Si\ I_4$ 137

И. Нидеркорн, Р. Теодореску, А. Кэлушару, Получение спектрально чистого кремния путем диссоциации силанов 144

А. Н. Антонеску, М. Фрухтер, Производство сплава $Al-Si$ из румынского каолина электротермическим путем 150

И. Рэшенеску, Обобщенное уравнение теплового баланса для выпарных установок с многократным эффектом 156

А. Велничерю, И. Симулеску, Физико-химические свойства химических средств для защиты растений. И. Определение максимального диаметра частиц и остатка пестицидных порошков 161

Д. Сэндулеску, Экспериментальная газовая хроматография 165

ЛАБОРАТОРИЯ

В. Унтерман, Колориметрическое определение прокаин-пенициллина в присутствии других антибиотиков 170

М. Чемис, Улучшение качеств сульфатированных масел 171

А. Поп, М. Барбул, Р. Попеску: Анализ смеси углеводородов $C_5=C_7$ путем распределительной хроматографии газ-жидкость 173

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. Аризан, М. Стереску: Полярографическое определение зметил-хромона . . 177

А. Поп, Р. Попеску, М. Барбул: Анализ продукта дегидрирования циклопентана путем распределительной хроматографии газ-жидкость 177

М. Стереску, С. Аризан: Полярографическое определение Флазон 7—гидроокиси этилацетата 178

ХРОНИКА 179

ДОКУМЕНТАЦИЯ 181

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ 184

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 187

И. Нидеркорн, О. Крянга, В. Краю, М. Бурней, И. Нику: **Получение кремния высокой чистоты посредством $Si\ I_4$.**

Разработано окончательное оформление процесса получения кремния высокой чистоты путем термического разложения $Si\ I_4$ в глубоком вакууме. Полученный $Si\ I_4$ был очищен перекристаллизацией в *н*-гептане и фракционированной перегонкой; разложение очищенного $Si\ I_4$ производилось при давлении 1.10^{-5} торр и при температуре 1 050°С.

Активационный анализ показал, что полученный продукт содержит примеси As 10^{-5} — 10^{-6} %, а спектрофотометрический анализ обнаружил присутствие бора в количестве 10^{-8}%.

Rev. Chim. 12,3 p.
Д. К. 546.28—1: 546.281.51

И. Нидеркорн, Р. Теодореску, А. Кэлушару: **Получение спектрально-чистого кремния путем диссоциации силанов.**

Кремний высокой чистоты был получен путем термической диссоциации смеси силанов, полученных при обработке силицида магния с 10% соляной кислотой в кварцевой трубке, при температуре 1 100°С.

Rev. Chim. 12,3, p. 144
Д. К. 564.28—1: 546.284.287

А. Антонеску, М. Фрухтер: **Производство сплава из румынского каолина электротермическим путем.**

В электродуговй печи, с переменной мощностью до бо ква, были проведены испытания по восстановлению металлов, входящих а состав каолина углем.

Даются конструктивные данные использованной печи и теоретические соображения относительно термодинамики и кинетики процесса восстановления; на основе полученных экспериментальных данных даются практические заключения.

Rev. Chim. 12,3 p. 150
Д. К. 669.715.782. 666.321

А. Поп, М. Барбул, Р. Попеску: **Анализ смеси углеводородов C_5—C_7 путем распределительной хроматографии газ-жидкость.**

Разраоотан хроматографический метод газ-жидкость для анализа смесей парафиновых и циклопарафиновых углеводородов C_5—C_7, используя две параллельные хроматографические колонны, наполненные: одна „Медол-ом“ /медицинское парафиновое масло/ и другая „ПЭГ-400 (пашетиленгликоль) на „Целите 545“.

В условиях, установленных в работе, авторы количественно определили до 17 индивидуальных компонентов и 9 компонентов, группированных в четырех смесях.

Rev. Chim. 12,3 p. 173
Д. К. 547.215/.217:547.517: 547.59;545.844

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Buda, Rösten der Zink- und Pyritkonzentrate im Fliessbettverfahren in einem metallurgischem Betrieb	129
I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, Die Herstellung von hochreinem Silizium im SiJ_4-Verfahren	137
I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, Die Herstellung von spektral reinem Silizium durch Dissoziation der Silane	144
A. Antonescu, M. Fruchter, Die elektrothermische Herstellung der Al–Si–Legierung aus einheimischem Kaolin	150
I. Răşenescu, Die Gleichung der Wärmebilanz für Verdampfungsanlagen mit mehrfacher Wirkung	156
A. Velniceru, I. Simulescu, Physikalisch-chemische Eigenschaften der chemischen Pflanzenschutzmittel. I. Bestimmung des maximalen Durchmessers der Teilchen und des Rückstandes von pulverförmigen Pflanzenschutzmittel	161
D. Săndulescu, Experimentelle Gaschromatographie	165
LABORATORIUM	
W. Unterman, Kolorimetrische Bestimmung des Prokain-Penicillins in Anwesenheit anderer Antibiotika	170
M. Ceamis, Die Qualitätsverbeserung der sulphatierten Öle	171
A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, Die Bestimmung einiger C_5–C_7 Kohlenwasserstoffgemische durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig	173
KURZBERICHTE	
S. Arizan, M. Steresc u, Polarographische Bestimmung des 3-Methyl-chromons	177
A. Pop, R. Popescu, M. Barbul, Analyse des Dehydrierungsprodukts des Cyclopentans durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig	177
M. Steresc u, S. Arizan, Polarographische Bestimmung des Flavon-7-Äthylhydroxiacetats	178
CHRONIK	179
DOKUMENTIERUNG	181
WIRTSCHAFTLICHE KURZBERICHTE	184
BUCHBESPRECHUNGEN	187

I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, **Die Herstellung von hochreinem Silizium im SiJ_4-Verfahren.**

Die Verfasser beschreiben das endgültige Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silizium durch die thermische Dissoziation des SiJ_4 in Hochvakuum.

Das erzeugte SiJ_4 wurde durch Rekristallisierung in *n*-Heptan und fraktionierter Destillation gereinigt. Die Dissoziation des gereinigten SiJ_4 wurde unter einem Druck von 1.10^{-5}. Torr und einer Temperatur von 1 050°C durchgeführt.

Die Aktivierungsanalyse ergab als Verunreinigung 10^{-5}—10^{-6} % As und die spektrophotometrische Analyse die Anwesenheit von Bor in einer Menge von 10^{-8} %.

Rev. Chim. 12, 3, p. 137
D.K. 546.28 - 1 : 546.281.51

I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, **Die Herstellung von spektral reinem Silizium durch Dissoziation der Silane.**

Hochreines Silizium durch thermische Dissoziation eines Silangemisches wurde durch Behandlung des Magnesiumsilizids mit 10%-iger Salzsäure bei einer Temperatur von 1 100°C im Quarzrohr erzielt.

Rev. Chim. 12, 3, p. 144
D.K. 546.28 - 1 : 546.284.287

A. Antonescu und M. Fruchter, **Die elektrothermische Herstellung der Al—Si-Legierung aus einheimischem Kaolin.**

In einem Lichtbogenofen mit veränderlicher Kraft bis 60 kVA wurden Versuche zwecks Reduktion der im Kaolin enthaltenen Metalle durch Kohle durchgeführt.

Es werden die bautechnischen Daten des verwendeten Ofens erwähnt und die theoretischen Betrachtungen über die Thermodynamik und Kinetik des Reduktionsprozesses, wie auch die auf Grund der erzielten Angaben gezogenen praktischen Schlüsse angegeben.

Rev. Chim. 12, 3, p. 150
D.K. 669.715.782 : 666.321

A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, **Die Bestimmung einiger C_5—C_7 Kohlenwasserstoffgemische durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig.**

Ein neues chromatographisches Verfahren Gas-flüssig zur Analyse der paraffinischen und cycloparaffinischen C_5—C_7 Kohlenwasserstoffgemische wurde ausgearbeitet, wobei zwei chromatographische Säulen verwendet wurden ; bei der einen diente als Füllstoff „Medol" (ein medizinisches Paraffinöl) auf „Celit 545" und bei der zweiten Säule „PEG-400" (Polyäthylenglykol) auf „Celit 545".

Unter den im Aufsatz festgesetzeten Bedingungen haben die Verfasser mengenmässig bis zu 17 einzelne Komponenten und 9 in 4 Gemischen gruppierte Komponenten ermittelt.

Rev. Chim. 12, 3, p. 173
D.K. 547.215/217 - 547 : 517 : 547,59 : 545.844

SOMMAIRE

Pag.

I. Buda, Grillage par fluidisation des concentrés de zinc et de pyrite dans une usine métallurgique 129

I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, Obtention du silicium très pur par le procédé SiJ_4 137

I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, Obtention du silicium spectral pur par dissociation des silanes 144

A. Antonescu, M. Fruchter, Elaboration de l'alliage Al–Si par voie électrothermique en partant du caolin indigène 150

I. Răşenescu, Équation généralisée du bilan thermique pour les installations d'évaporation à effet multiple 156

A. Velniceru, I. Simulescu, Propriétés physiques et chimiques des produits chimiques pour la protection des plantes. I. Détermination du diamètre maximal des particules et du résidu des poudres pesticides 161

D. Săndulescu, Chromatographie expérimentelle des gaz. 165

LABORATOIRE

W. Unterman, Dosage colorimétrique de la procain-péniciline en présence d'autres antibiotiques 170

M. Ceamis, Amélioration de la qualité des huiles sulfatées 171

A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, Analyse de certains mélanges d'hydrocarbures C_5–C_7 par chromatographie de répartition gaz-liquide 173

BRÈVES COMMUNICATIONS

S. Arizan, M. Sterescu, Dosage polarographique de la 3-méthyle-chromone . 177

A. Pop, R. Popescu, M. Barbul, Analyse du produit de déhydrogénation du cyclopentane, par chromatographie de répartition gaz-liquide 177

M. Sterescu, S. Arizan, Dosage polarographique du flavone-7-hydroxyacétate d'éthyle 178

CHRONIQUE 179

DOCUMENTATION 181

NOTES ÉCONOMIQUES 184

COMPTES-RENDUS 187

I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, **Obtention d'un silicium très pur par le procédé SiJ_4.**

On a mis au point le procédé d'obtention du silicium de haute pureté par décomposition thermique du SiJ_4 en vide avancé.

Le SiJ_4 obtenu a été purifié par recristallisation en *n*-heptane et par distillation fractionée ; la décomposition du SiJ_4 purifié fut effectuée à une pression de 1.10^{-5} Torr et à une température de 1 050°C.

L'analyse par activation montre que le produit obtenu contient en tant qu'impureté As 10^{-5}—10^{-6} % et l'analyse spectrophotometrique indique la présence du bore 10^{-8} %.

Rev. Chim. 12, 3, p. 137

C.D. 546.28 - 1 : 546.284.287

I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, **Obtention du silicium spectral pur par dissociation des silanes.**

On a obtenu un silicium de haute pureté par dissociation thermique d'un mélange de silanes résulté du traitement de la siliciure de magnésium avec de l'acide chlorhydrique 10% à la température de 1 100°C, en tube de quartz.

Rev. Chim. 12, 3, p. 144

C.D. 546.28 - 1 : 546.281.51

A. Antonescu et M. Fruchter, **Elaboration de l'alliage Al—Si par voie électrothermique, en partant du caolin indigène.**

Les auteurs ont effectué des essais de reduction avec charbon des métaux du caolin dans un four éléctrique à arc voltaïque et à puissance variable jusqu'à 60 kVA. Ils ont ainsi obtenu les données constructives du four utilisé. Des considérations théoriques sont presentées concernant la thermodynamique et la cinétique du procédé de réduction, ainsi que les conclusions pratiques tirées des résultats obtenus.

Rev. Chim. 12, 3, p. 150

C.D. 669.715.782 : 666.321

A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, **Analyse de certains mélanges d'hydrocarbures C_5—C_7, par chromatographie de répartition gaz-liquide.**

L'article présente une méthode chromatographique gaz-liquide destinée à l'analyse des mélanges d'hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques C_5—C_7 et utilisant deux colonnes chromatographiques remplies : l'une avec „Medol" (huile blanche médicinale) sur „Celit 545", l'autre avec „PEG 400" (polyéthylenglycole) sur „Celit 545".

Dans les conditions etablies par l'ouvrage, les auteurs ont effectué la détermination quantitative de 17 composés individuels et 9 composés groupés en quatre mélanges.

Rev. Chim. 12, 3, p. 173

C.D. 547.215/.217 : 547.517 : 547 : 59 : 545.844

CONTENTS

	Pag.
I. Buda, Fluidised bed roasting of zinc and pyrite concentrates in a metallurgical work	129
I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, Obtention of high purity silicium by means of the SiJ_4 method	137
I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, Obtention of spectral pure silicium by means of silane dissociation	144
A. Antonescu, M. Fruchter, Electrothermic obtention of the Al–Si alloy from indigenous caolin	150
I. Răşenescu, The generalized equation of the thermic balance for evaporation equipment with multiple effects	156
A. Velniceru, I. Simulescu, The physical and chemical properties of chemical products for plant protection. I. The determination of the maximum diameter of the particles and the residue of pesticide powders	161
D. Săndulescu, Experimental gas chromatography	165
LABORATORY	
W. Unterman, Colorimetric determination of procain penicillyne in the presence of other antibiotics	170
M. Ceamis, Improving the quality of sulphated oils	171
A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, Analysis of some C_5–C_7 hydrocarbons by means of gas-liquid repartition chromatography	173
BRIEF REPORTS	
S. Arizan, M. Sterescu, Polarographic determination of the 3-methyl-chromone	177
A. Pop, R. Popescu, M. Barbul, Analysis of the dehydrogenation product of cyclopentane by means of the gas-liquid repartition chromatography	177
M. Sterescu, S. Arizan, Polarographic determination of the ethyl flavon-7-hydroxiacetate	178
CHRONICAL	179
DOCUMENTATION	181
ECONOMIC NOTES	184
BOOK REVIEWS	187

I. Niederkorn, O. Creangă, V. Craiu, M. Burnei, I. Nicu, **Obtention of high purity silicium by means of the SiJ_4 method.**

The method of obtaining high purity silicium by means of thermic decomposition of SiJ_4 in high vacuum has been finished off.

The SiJ_4 obtained has been purified by recristallization in *n*-heptane and fractional distillation; the decomposition of purified SiJ_4 was achieved at a pressure of 1.10^{-5} Torr, and a temperature of 1 050°C.

The activation analysis has shown that the product obtained contains impurities amounting to As 10^{-5}—10^{-6} per cent and the spectrophotometric analysis revealed the presence of boron in quantity of 10^{-8} per cent.

Rev. Chim. 12, 3, p. 137
D.C. 546.28 - 1 : 546.281.51

I. Niederkorn, R. Teodorescu, A. Căluşaru, **Obtention of spectral pure silicium by means of silane dissociation.**

A highly pure silane has been obtained by means of thermic dissociation of a silane mixture, resulting from the treatment of magnesium silicide with hydrochloric acid 10%, at a temperature of 1 100°C, in quartz tube.

Rev. Chim. 12, 3, p. 144
D.C. 546.28 - 1 : 546.284.287

A. Antonescu and M. Fruchter, **Electrothermic obtention of the Al—Si alloy from indigenous caolin.**

Tests have been carried out in an electrical arc furnace of variable power up to 60 kVA, for reducing the metals in caolin by coal.

Constructive data on this furnace are given as well as theoretical considerations concerning the thermodynamics and kinetics of the reduction process. Some practical conclusions are pointed out based on the experimental results.

Rev. Chim. 12, 3, p. 150
D.C. 669.715.782 : 666.321

A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, **Analysis of some C_5—C_7 hydrocarbons by means of gas-liquid repartition chromatography.**

A gas-liquid chromatographic method for analysing C_5—C_7 paraffinic and cycloparaffinic hydrocarbon mixtures has been elaborated, by parallel use of two chromatographic columns filled as follows: the first with „Medol" (medicinal paraffin oil) on „Celit 545" and the second with „PEG 400" (Polyethylene glycol) on „Celit 545".

Operating under the conditions described in this paper, the authors have quantitatively determined up to 17 individual components and 9 components grouped into 4 mixtures.

Rev. Chim. 12, 3, p. 173
D.C. 547.215/.217 : 547.517 : 547.59 : 545.844

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 3 Martie 1961

PRĂJIREA PRIN FLUIDIZARE A CONCENTRATELOR DE ZINC ŞI PIRITĂ LA O UZINĂ DE METALURGIE NEFEROASĂ

Ing. I. Buda

Prăjirea în pat fluidizat reprezintă un nou proces tehnologic de prelucrare a sulfurilor metalice şi a altor materiale ; aplicarea sa oferă multiple posibilităţi de dezvoltare metalurgiei neferoase şi altor ramuri industriale, în special celei a acidului sulfuric.

Procedeul este bazat pe reacţia dintre suprafaţa particulelor de materiale supuse prăjirii şi fluxul de aer care trece printre ele, formînd un strat de material în suspensie denumit „strat fluidizat" ; el a fost experimentat pentru prima dată în anul 1921, de către chimistul german Winkler, pentru gazificarea cărbunelui măcinat. Prăjirea în strat fluidizat — şi, în general, extinderea acestui procedeu la prelucrarea a numeroase materiale — a avut loc deabia în ultimul deceniu ; rezultatele obţinute s-au dovedit însă superioare din toate punctele de vedere metodelor de prăjire cunoscute înainte in tehnică. Introducerea procedeului de prăjire în strat fluidizat a dus la eliminarea inconvenientelor pe care le prezentau cuptoarele mecanice de tip Lurgi, W.H.Z. Wedge etc. şi a adus următoarele avantaje :

1. Marea productivitate a cuptoarelor de prăjire în pat fluidizat — productivitate care ajunge pînă la 65 $t/m^2/24$ h, la arderea piritei, faţă de 100—250 $kg/m^2/24$ h la cuptoarele polietajate şi la 4—6 $t/m^2/24$ h, la prăjirea concentratelor zincoase, faţă de 120—140 $kg/m^2/24$ h la cuptoarele polietajate. Această productivitate, neîntîlnită în istoria prăjirii sulfurilor metalice, se explică prin marea intensitate a procesului, datorită contactului intim şi pe toată suprafaţa între particulele solide şi faza gazoasă, aflată în continuă mişcare.

2. Din punct de vedere constructiv, cuptoarele cu pat fluidizat sînt mult mai simple ; dintre dispozitive, numai schimbătoarele de căldură sînt expuse temperaturilor înalte şi coroziunii chimice, pe cînd la cuptoarele polietajate, întregul sistem de amestec şi transport (axe, braţe, dinţi) era în această situaţie ; bineînţeles, aceasta însemna un mare consum de metal şi cheltuieli ridicate de întreţinere.

3. Datorită contactului strîns şi pe toată suprafaţa între faza solidă şi gazoasă, reacţia de oxidare a sulfurilor are o viteză foarte mare, ceea ce determină o desulfurare avansată ; sulful remanent în cenuşă este sub 1%, faţă de 2,5—3,5% cît se realiza în cuptoarele polietajate.

4. În comparaţie cu cuptoarele de tip vechi, care realizau numai în cazuri rare o concentraţie a SO_2 în gaze mai mare de 10%, în cuptoarele de prăjire în strat fluidizat concentraţia ajunge pînă la 14% şi poate fi cu uşurinţă menţinută la valori relativ constante ; acest fapt este de mare importanţă pentru faza de oxidare a SO_2. Gazele obţinute pot fi utilizate cu succes la fabricarea acidului sulfuric, iar concentraţia mare în SO_2 permite lucrul la un debit mai mic de gaze, ceea ce determină micşorarea dimensiunilor instalaţiei de purificare şi răcire. Procesul de prăjire în pat fluidizat poate fi condus astfel, încît, cantitatea de oxigen din gaze să fie minimă ; aceasta împiedică formarea SO_3, înlăturînd considerabil corodarea instalaţiei şi formarea acizilor la spălare.

5. Marea productivitate a cuptoarelor şi dimensiunile lor relativ mici fac posibilă recuperarea căldurii din reacţia exotermă de oxidare a sulfurilor şi utilizarea ei în scopuri tehnologice sau energetice.

6. Prăjirea în strat fluidizat poate fi aplicată cu succes unei game variate de materiale. La început acest procedeu a fost utilizat mai ales pentru prăjirea piritei. În prezent, în aceste cuptoare se prăjesc pirite sărace, concentrate zincoase, pirite cuproase, minereuri nichelifere, mate nichelo-cuproase, minereuri piritoase aurifere şi altele.

Prăjirea în strat fluidizat poate fi realizată nu numai în procese cu reacţii exoterme. Prin încălzirea suplimentară a stratului cu cărbune, gaze calde, energie electrică pot fi realizate şi procese endoterme, cum sînt : uscarea, calcinarea, prăjirea calcarului, dolomitei, sulfatului feros etc.

Un neajuns al acestui procedeu îl constituie antrenarea unei cantităţi însemnate de praf, datorită vitezei mari a aerului insuflat; aceasta implică instalarea unui mare număr de cicloane şi creează greutăţi în faza de aglomerare.

Datorită superiorităţii din toate punctele de vedere faţă de cuptoarele de tip vechi, procedeul prăjirii în pat fluidizat este din ce în ce mai mult aplicat în industrie. Tabela 1 cuprinde datele constructive şi parametrii de funcţionare a unor instalaţii de prăjire în pat fluidizat din ţară şi străinătate.

În continuare sînt expuse unele date privind producţia de acid sulfuric, zinc şi masă de hîrtie obţinute în anul 1956 prin prăjirea în pat fluidizat a piritei şi concentratelor zincoase:

	mii t/an
Acid sulfuric	1 080
Zinc metalic	87
Masă de hîrtie	630

Principalii parametri ai procesului de prăjire în pat fluidizat

1. Din punct de vedere al granulaţiei, materialul supus prăjirii în pat fluidizat are limite relativ largi, dimensiunea granulelor variind de la sutimi de mm pînă la 50 mm şi chiar mai mult. Încercările de laborator şi practica industrială au dus la concluzia că, pentru fluidizare uniformă şi realizarea unui proces tehnologic satisfăcător, mărimea granulelor materialului supus prăjirii trebuie să fie de 0,1—0,3 mm. În general, concentratele de zinc şi piritele flotate satisfac aceste condiţii; alte materiale cu o granulaţie foarte avansată pot fi în prealabil granulate, comportîndu-se ulterior bine în procesul prăjirii în strat fluidizat.

În scopul eliminării fazei de aglomerare din tehnologia pirometalurgică a zincului, atît în laborator, cît şi pe scară industrială, au fost efectuate încercări de peletare (granulare) a concentratelor de zinc cu ajutorul unor lianţi; au fost obţinute granule de mărimea 0,5—2 mm. Prăjirea materialului astfel pregătit în cuptor cu pat fluidizat a dat rezultate bune; s-a constatat creşterea productivităţii cuptorului, scăderea conţinutului de praf în gaze şi buna comportare a granulelor prăjite în cuptoarele de distilare.

Datorită productivităţii scăzute a instalaţiei de granulare, această metodă nu are încă o aplicare industrială.

2. Umiditatea materialului supus prăjirii variază — după cum reiese din tabela 1 — în foarte mare măsură. Cele mai multe instalaţii din lume sînt şarjate cu material sub formă de pulpă (30—40% umiditate) iar altele cu material în prealabil uscat pînă la 4—5% umiditate.

Alimentarea cuptorului cu materiale flotate care au umiditatea medie 10% nu influenţează în rău funcţionarea cuptorului, dar creează

Tabela 1

Nr. crt.	Caracteristici	U/M	Uzina de metalurgie neferoasă		Uzina chimică	Instalaţia ICEPROM	U.R.S.S. KC-3	Canada Uzinele ALKON	S.U.A. Uzinele KARLTON	Africa de Sud Uzinele DORR	Japonia AXITA
1	Materia primă folosită		Blendă	Pirită	Pirită concasată	Pirită flotată	Blendă flotată Dreptunghiular	Blendă	Piriă bogată în met. nobile	Pirită	Blendă
2	Diametrul vetrei	m	4,5	4,5	—	0,420	7,8	6,7	4,25	4,2	4,2
3	Înălţimea de la vatră la boltă	m	8,2	8,2	7,0	2,80	15	—	5,0	5,1	5,1
4	Suprafaţa vetrei	m²	20	20	3,2	0,14	—	35	18,0	14	13,8
5	Conţinut în sulf al materiei prime	%	33	46	26—28	48—87	4,35	—	22	40—45	29,13—32,38
6	Productivitatea	t/m²/zi	4,25—5	4,25	31,0	4,5—7,7	1,0—1,6	4,2	3,3—3,9	2,0	3,6
7	Conţinut în sulf al prăjitului	%	10—12	0,8—1,5	1,5	0,8—1,7	—	2,44	0,5—1,5	0,04	0,69
8	Idem ciclon	%		2—3	0,9	1,3—2,5	—	—	—	—	2,54
9	Conţinut SO_2 în gaze	%		11—12	12—14	8,5—15	—	10—12	—	13—14	7
10	Temperatura în strat	°C	950—970	805	—	750—800	920—930	870	640	810—815	930
11	Temperatura gazelor la ieşirea din cuptor	°C	950—1000	745	—	650—700	910	845	—	766	—
12	Consum aer	m³/h	6 500—7 000	8 600	7 200	76—124	5 000	—	5 000	3 396	—
13	Presiunea aerului sub vatră	mm C.A.	1 250—1 350	1 150	1 100	520	—	—	—	1 646	—
14	Secţiunea activă a vetrei	%	1,07	1,07	9,5	—	—	—	—	—	—
15	Viteza aerului în duze	m/s		11,1	7	—	11,9	—	—	—	—
16	Cantitatea de mat. depus în ciclon	%		30	50	70—90	—	44	40	81,0	44
17	Sistem de răcire	—	Cheson	serpent.	serpent.	Strop. în strat	Cheson	Strop. în strat	—	—	Strop. în strat
18	Modul de alimentare	—	Mat. uscat, umiditate 10%		Mat. uscat	Mat. uscat	Mat. uscat	Pulpă	Pulpă	Pulpă	Pulpă

greutăți la alimentarea lui, datorită formării unor depuneri și tasări care duc la o șarjare variabilă ; aceasta determină instabilitatea regimului termic al cuptorului și a concentrației SO_2 în gaze.

3. Regimul termic și reglarea temperaturii. La prăjirea în strat fluidizat a sulfurilor metalice rezultă o cantitate mare de căldură. Oxidarea ZnS are loc conform reacției :

$$ZnS + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow Zn\ O + SO_2 + 110\,060\ cal.$$

O caracteristică importantă a patului fluidizat este că, în tot cuprinsul său, temperatura este cît se poate de uniformă. Aceasta se explică prin valoarea excepțional de mare a coeficientului de conductibilitate termică din interiorul patului (200—300 kcal/m²/h.°C) și prin capacitatea calorică ridicată a materialului solid.

Valoarea ridicată a coeficientului de conductibilitate termică este favorizată de suprafața mare de contact între solid și fluid și gradul de turbulență din strat, care asigură o reînnoire continuă a suprafeței particulelor solide. Experiențele au dovedit că transmiterea căldurii în strat fluidizat este de cel puțin 4 ori mai mare decît în stratul imobil. Datorită stării de agitare, temperatura se omogenizează foarte repede, ceea ce exclude posibilitatea supraîncălzirii locale, care generează sinterizarea materialului.

Factorii enumerați permit reglarea cu ușurință a temperaturilor și conducerea procesului de prăjire la un regim termic constant — caracteristică importantă în această tehnologie.

Din cantitatea de căldură rezultată din reacția exotermă de oxidare a sulfurilor, 30—35% se consumă în procesul de prăjire ; diferența este recuperată prin intermediul schimbătoarelor și recuperatoarelor de căldură, aburul fiind folosit în scopuri tehnologice sau energetice. Excesul de căldură din cuptorul cu strat fluidizat este preluat fie de chesoane răcite cu apă, în cazul prăjirii concentratelor zincoase, fie de serpentine metalice introduse direct în strat. În unele țări se practică stropirea directă cu apă a stratului, în scopul menținerii temperaturii la un anumit nivel.

Regimul termic al cuptoarelor cu strat fluidizat este în funcție de natura materialelor supuse prăjirii oxidante.

4. În procesul de prăjire a sulfurilor metalice în strat fluidizat, *aerul suflat în cuptor* are un dublu rol : în tehnologia propriu zisă — în desfășurarea reacțiilor de oxidare — și la menținerea în stare de fierbere a stratului de material aflat în cuptor. Cantitatea de aer suflat în cuptor și presiunea de insuflare depind de dimensiunile cuptorului, de particularitățile lui constructive, de înălțimea stratului și de gradul de finețe a materialului supus prăjirii. În general, toate instalațiile din lume funcționează cu un exces de aer de 30—35% față de cel teoretic necesar. Lucrul cu un exces mare de aer nu este recomandabil, deoarece se obține un volum mare de gaze cu conținut redus de SO_2, ceea ce implică instalații de transport și desprăfuire cu gabarite mari. Au fost efectuate încercări de îmbogățire a aerului cu oxigen, obținîndu-se gaze bogate în SO_2 ; productivitatea cuptoarelor a crescut considerabil.

Viteza de suflare a aerului în duze este de 12—14 m/s ; ea este aceea care determină intensitatea procesului și cantitatea de praf din gaze. Viteza de suflare este în funcție de mărimea granulelor și crește proporțional cu pătratul diametrului granulei.

Din practica industrială a rezultat că factorii care influențează cel mai mult productivitatea cuptoarelor cu strat fluidizat sînt : viteza fluxului de aer și mărimea granulelor materialului supus prăjirii.

Descrierea cuptorului existent la o uzină de metalurgie neferoasă pentru prăjirea în strat fluidizat a concentratelor de zinc și pirită

Instalația de prăjire în strat fluidizat a fost realizată prin transformarea unui cuptor polietajat de tip Lurgi, care a funcționat de la data intrării în producție a fabricii de acid sulfuric la prăjirea concentratelor de zinc. Pentru elaborarea documentației tehnice și pentru toate lucrările de transformare au fost folosite materialele documentare primite din U.R.S.S.

Atît documentația tehnică primită, cît și cunoștințele însușite de către tehnicienii romîni specializați în U.R.S.S. au contribuit la punerea în funcțiune a primului cuptor de prăjire în strat fluidizat din țara noastră. În scopul realizării acestei instalații cu o investiție cît mai mică a fost urmărită folosirea majorității părților principale și anexelor cuptorului supus transformării. Fig. 1 reprezintă cuptorul polietajat înainte de transformare, iar fig. 2 același cuptor, după înlăturarea pieselor și utilajelor care nu mai au utilizare în noua instalație. Se poate vedea că au fost eliminate axul, brațele, sistemul de acționare a acestora, fiind demolate și toate vetrele. De

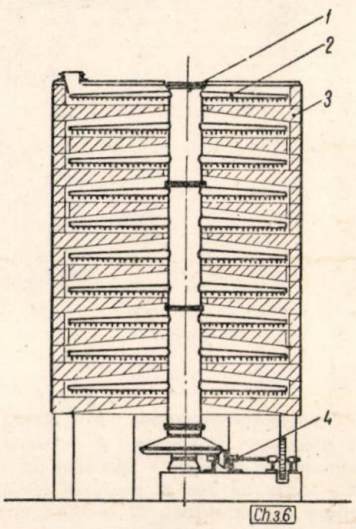


Fig. 1
1 – axul cuptorului ; *2* – braț cu dinți ; *3* – vatră ; *4* – sistem de acționare.

asemenea, a fost îndepărtat ventilatorul de alimentare cu aer de răcire a axului și brațelor, iar sistemul de alimentare a cuptorului cu concentrat de zinc a suferit modificări esențiale.

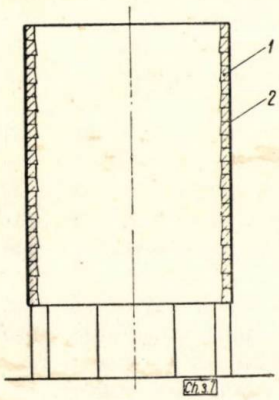


Fig. 2.
1 – căptușeală refractară ; *2* – mantaua metalică a cuptorului.

Din punct de vedere al principalelor dimensiuni ale cuptorului, a fost modificată numai înălțimea acestuia, prelungindu-se mantaua metalică cu încă o virolă de 2 m ; diametrul cuptorului este același cu al cuptorului polietajat. Cuptorul a fost supraînălțat pentru a asigura spațiu suficient desulfurării mai avansate în stare de suspensie a particulelor de material supus prăjirii care sînt antrenate de gaze. Literatura de specialitate menționează ca metodă de calcul pentru determinarea înăl-

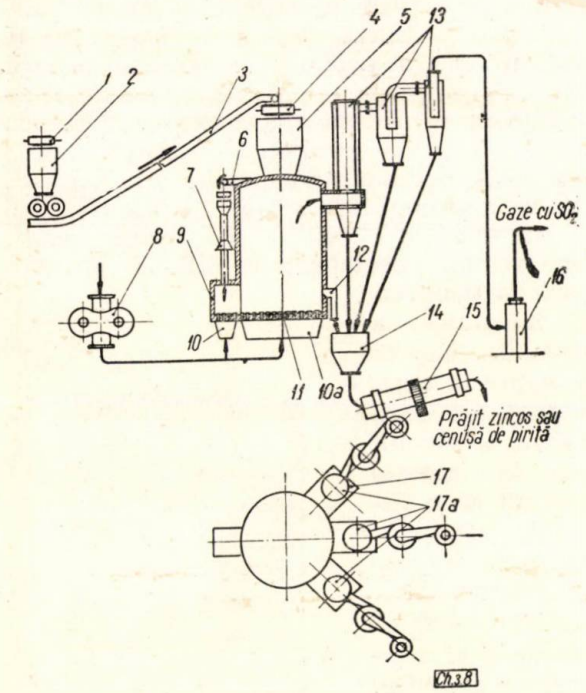


Fig. 3.
1 – bandă de transport ; *2* – moară cu valțuri ; *3, 4* – benzi de transport ; *5* – siloz ; *6* – bandă de transport ; *7* – alimentator cu taler ; *8* – suflantă ; *9* – camera de alimentare ; *10* – cutia de aer a camerei de alimentare ; *10 a* – cutia de aer a cuptorului ; *11* – vatra cuptorului ; *12* – preaplin ; *13* – cicloane ; *14* – buncher ; *15* – transportor-răcitor ; *16* – ventilator.

țimii cuptoarelor cu strat fluidizat raportul dintre volumul cuptorului și suprafața lui, care are valori între 6—9.

În fig. 3 este arătată schematic instalația de prăjire în strat fluidizat care funcționează în uzină, cu toate anexele de deservire.

A fost menținută secțiunea constantă pe toată înălțimea cuptorului, care este căptușit cu șamotă (a fost menținută căptușeala veche). La construcțiile noi de cuptoare cu pat fluidizat există tendința de mărire a secțiunii deasupra nivelului patului fluidizat, în scopul reducerii vitezei gazelor și deci a diminuării cantității de praf antrenat.

Vatra *11* este o parte principală a cuptorului ; modul de construcție a acesteia determină buna funcționare a instalației. Vatra trebuie să fie perfect orizontală, iar duzele trebuie să fie uniform repartizate, în scopul unei alimentări constante cu aer pe toată suprafața. Intrarea în cuptor a aerului pentru fluidizare este permisă numai prin orificiile duzelor ; aceasta determină construcția monolită a vetrei și montarea precisă a duzelor.

Regimul termic al cuptorului fiind suficient de înalt, vatra trebuie confecționată din material refractar care să-i asigure o durată de funcționare cît mai îndelungată. Fig. 3 reprezintă vatra cuptorului ; ea se compune dintr-o placă de oțel de 15 mm grosime, prevăzută cu orificiile în care sînt montate duzele. Peste placa de oțel este turnat un strat de beton refractar de 250 mm grosime. Fig. 4 arată modul de asamblare a duzei în vatră. Pe placa de oțel *1* se sudează piulița *2*, în care se înșurubează corpul duzei *3*. Peste placa de oțel și pînă la partea superioară a duzei există stratul din beton refractar *4*. Duza are partea superioară demontabilă *5*, care poate fi înlocuită în cazul obturării găurilor sau uzării ei.

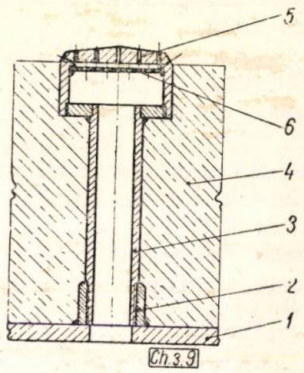


Fig. 4.
1 – placă de oțel ; *2* – piuliță ; *3* – duză ; *4* – beton refractar ; *5* – capul duzei.

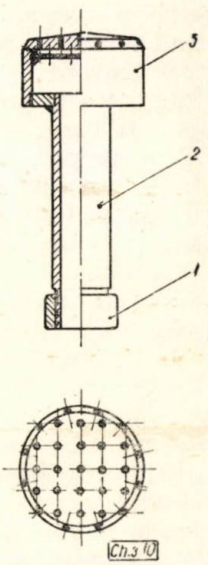


Fig. 5.

Cuptoarele de prăjire în strat fluidizat care se construiesc în prezent sînt în cele mai multe cazuri prevăzute cu vetre basculante ; aceasta prezintă avantajul că, la blocare, evacuarea materialului sinterizat se face cu multă ușurință, ceea ce reduce mult timpul de oprire a cuptorului.

Duzele din fig. 5 sînt turnate din fontă cu 2% Cr și sînt compuse din trei părți : piulița *1*, în care se fixează corpul duzei *2* și capacul

duzei *3*, prevăzut cu orificiile de suflare a aerului. Cuptorul are 980 duze ; suprafaţa totală a orificiilor acestora este de 0,214 m^2.

După o funcţionare mai îndelungată a cuptorului, cît şi din cauza sinterizării materialului pe duze, orificiile acestora se înfundă, ceea ce impune uneori înlocuirea capacului.

De la punerea cuptorului în funcţiune, atît vatra cît şi duzele s-au comportat bine şi nu au creat greutăţi în funcţionare.

În scopul preluării excesului de căldură din cuptor, acesta a fost prevăzut cu 8 chesoane confecţionate din tablă de oţel de 12 mm, amplasate la o distanţă de 50 mm faţă de nivelul vetrei şi dispuse simetric pe circumferinţa lui. Suprafaţa totală de răcire a celor 8 chesoane este de 8 m^2. Ele sînt înzidite în peretele cuptorului, iar montarea şi demontarea lor nu prezintă o greutate. În partea interioară, chesoanele vin în contact direct cu stratul fluidizat. Apa este introdusă la presiune de 2 at şi temperatura 15°C ; la ieşire, temperatura ei este de 50—60°C.

Camera de alimentare a cuptorului, *9*, este amplasată în partea opusă preaplinului pentru evacuarea materialului prăjit ; vatra ei are aceeaşi construcţie ca şi a cuptorului propriuzis, fiind prevăzută cu 74 duze de acelaşi tip. Alimentarea cu aer se face din conducta comună, dar cutia de aer *10* este complet separată de aceea a cuptorului, *10 a*.

Alimentarea cuptorului cu material se face mecanizat, prin intermediul unui dozator *7*, cu taler.

În scopul răcirii şi desprăfuirii gazelor, cuptorul a fost prevăzut iniţial cu răcitoare de gaze şi cicloane *13*. Cele trei răcitoare *17 a*, de formă cilindrică, confecţionate din tablă de oţel, au fost prevăzute cu manta dublă, apa circulînd în ele în echicurent cu gazele. După punerea în funcţiune a instalaţiei au fost constatate unele deficienţe în funcţionarea acestora ; din această cauză ele îndeplinesc în prezent mai mult rolul de cicloane, răcirea cu apă fiind intermitentă.

Din răcitoare, gazele intră în sistemul de desprăfuire grobă, compus dintr-un ciclon primar şi unul secundar, legate în serie de răcitor, fiind aspirate prin intermediul unui ventilator cu următoarele caracteristici :

$Q = 25\,000$ m^3/h
Depresiune = 180 mm C.A.
$M = 750$ t/min
$N = 75$ kW
Temperatura gazelor = 450°C

Tehnologia de fabricaţie şi parametrii de lucru

La concentratele de zinc şi pirita flotată prăjite în cuptorul cu pat fluidizat din uzină umiditatea materialului şarjat în cuptor variază între 8—10%, lucrîndu-se fără o uscare prealabilă. Înainte de a fi introduse în cuptor, atît blenda cît şi pirita sînt trecute printr-o moară cu valţuri, în scopul mărunţirii granulelor mari formate după flotare, în perioada transportului şi depozitării. Această operaţie este necesară, deoarece granulele mari şi uscate care ajung în cuptor favorizează formarea lipiturilor şi duc la blocarea lui. Este util ca înainte de a fi introdus în cuptor, materialul — fie blendă sau pirită — să fie trecut printr-un sistem de site ; în modul acesta este evitată pătrunderea în cuptor a unor corpuri străine care deranjează procesul de fluidizare.

Tabela 2

Conc. de zinc	Zn	Pb	Cd	S	Fe	Cu	As	Sb	SiO_2	Al_2O_3	CaO
C 1	54,3	3,3	0,3	31,7	4,8	1,0	0,0075	—	3,45	0,8	0,28
C 2	53,6	1,6	0,29	33,4	6,0	1,1	0,052	—	1,78	1,3	0,24
C 3	42,2	4,4	0,34	35,0	12,0	1,0	0,06	—	6,58	1,9	0,35
C 4	51,5	1,8	0,38	33,7	7,9	1,4	0,003	0,33	2,84	1,57	0,24
C 5	45,8	1,8	0,21	33,4	13,3	1,3	0,005	—	2,83	3,1	0,33
C 6	44,8	1,2	0,35	33,8	13,0	0,9	0,0116	0,172	3,67	1,53	0,33
C 7	42,9	1,4	0,30	34,3	11,3	1,2	0,050	0,114	4,60	1,96	0,28
C 8	41,2	2,7	0,25	35,1	12,7	1,8	0,02	—	2,51	1,42	0,33
C 9	40,6	1,3	—	33,1	15,8	2,2	—	—	6,08	1,01	0,72
C 1	4,7	0,8	—	48,2	40,8	0,5	0,08	—	3,15	1,86	0,24
C 2	3,3	0,3	—	49,9	40,5	0,9	urme	—	2,87	2,9	0,33
C 3	2,7	1,2	—	45,5	43,5	0,9	0,25	0,04	9,82	0,94	0,19
C 4	3,6	0,6	—	42,5	43,9	0,5	0,15	—	11,1	1,02	0,24
C 5	2,8	0,5	—	46,8	42,2	0,4	urme	0,13	4,47	1,13	0,38
C 6	0,9	—	—	47,5	—	—	0,20	—	6,37	1,77	0,28

În tabela 3 este indicată granulația piritei flotate care se prăjește în instalația uzinei. Cea mai mare parte din pirita supusă prăjirii are o granulație foarte avansată, fapt care permite lucrul la presiuni relativ mici și la un timp de ședere a materialului în cuptor cît mai scurt.

Tabela 3

Ochiuri/cm²	Granulația	
	diametrul, mm	%
200	0,5	1,1
400	0,5—0,3	1,6
1 100	0,3—0,2	3,5
2 500	0,2—0,1	12,1
10 000	0,1—0,06	32,3
27 000	0,06	49,4
		100,0

După ce a fost trecut prin moara cu valțuri, concentratul de zinc sau pirita (fig. 3) este transportat, printr-un sistem de benzi, în silozul de alimentare a cuptorului, de unde, prin intermediul altei benzi și a dozatorului cu taler, este introdus în cuptor.

Una dintre condițiile esențiale pentru buna desfășurare a procesului de prăjire în pat fluidizat este alimentarea cît mai constantă cu material a cuptorului. Dozatorul cu taler care funcționează la această instalație a suferit multe modificări pe parcurs, datorită greutăților întîmpinate la alimentarea uniformă a cuptorului. În afara faptului că dozatorul nu a fost înzestrat cu un variator de viteze, acestea au fost provocate și de umiditatea materialului, care favoriza aderarea pe pereții tubului telescopic a concentratului zincos (sau piritei) sau tasarea lui.

Pentru pornirea cuptorului, ca pat de amorsare a fost utilizat inițial material mărunt sitat (aglomerat) rezultat din instalația de aglomerare, corectat cu concentrat de zinc pînă la un conținut de pînă la 8% sulf. Ulterior, acest material a fost înlocuit cu cenușă de pirită. Cuptorul este încărcat cu un strat de 700 mm grosime din acest material; prin punerea suflantei în funcțiune la debit redus se fac probele de fluidizare la rece, după care începe încălzirea cuptorului cu gaz metan. Încălzirea materialului este continuată pînă la realizarea temperaturilor de aprindere a blendei sau piritei; periodic se pornește suflanta, pentru fluidizarea stratului.

Cînd în cuptor a fost realizată temperatura de 520—530°C la funcționarea acestuia pe blendă se înlătură arzătoarele cu gaz metan și se trece la pornirea propriu-zisă. Pentru aceasta se închid toate ușile, se pornesc ventilatorul și suflanta și începe alimentarea cuptorului. Alimentarea cu material și aer a cuptorului sporește pe măsura creșterii temperaturilor: la 950°C se reglează debitul de aer și material, astfel încît cuptorul să funcționeze în acest regim termic.

O parte din concentratul de zinc prăjit părăsește cuptorul prin preaplinul *12* (fig. 3); partea cea mai fină este antrenată în gaze și captată în sistemul de desprăfuire. Din preaplin, materialul intră într-un buncher *14* și în tamburul de transport, răcire și umezire, de unde, la temperatura de 40—50°C, este transportat la aglomerare.

Gradul de desulfurare a concentratelor de zinc la prăjirea în pat fluidizat este condiționat de tehnologia de prelucrare în continuare a acestora, în scopul extragerii zincului. Dacă concentratele prăjite sînt prelucrate pe cale pirometalurgică, prin metoda distilării, orice compus al zincului cu sulful provoacă inevitabil pierderi echivalente de metal. La prelucrarea

Tabela 4

PARAMETRII REALIZAȚI LA CUPTORUL DE PRĂJIRE ÎN STRAT FLUIDIZAT

Data	Conținut de sulf ftamabil din, %				Consumul de aer, Nm³/h	Temperatura stratului, °C					Productivitatea, t/m³/24h	Presiunea, mm C.A		Conținut de SO_3, %
	Conc. Zn sărăcit	Prăjit zincos	Praf ciclоane	Praf filtre uscate		T_1	T_2	T_3	T_4	T_5		Cameră vatră	Cameră alim.	
14.XI.60	31,65	9,65	11,12	10,88	8 700	945	940	875	930	865	5,6	1 225	1 300	13,1
15.XI.60	27,97	8,63	9,30	9,04	8 600	942	945	878	935	873	5,2	1 255	1 304	11,48
16.XI.60	32,63	8,55	10,58	9,25	8 600	945	945	875	935	880	5,3	1 255	1 315	11,8
17.XI.60	27,94	8,13	9,30	9,04	8 725	939	942	872	933	876	5,4	1 325	1 380	11,78
18.XI.60	32,16	8,03	9,00	8,16	8 700	938	949	868	929	870	5,45	1 331	1 400	11,48
19.XI.60	30,6	9,97	11,96	7,42	8 600	933	940	865	928	873	5,7	1 291	1 370	11,46
20.XI.60	R e p a u s													
21.XI.60	34,95	8,08	9,06	12,09	8 480	948	938	862	946	883	5,8	1 206	1 291	—
22.XI.60	31 52	7 08	11,70	11,35	8 780	875	948	876	940	829	2,7	900	1 043	—
23.XI.60	33,02	10,05	11,13	11 32	8 430	840	875	833	861	868	2,8	820	1 081	—
24.XI.60	32,13	0,26	7,92	9,84	8 590	955	931	870	933	878	5,6	1 416	1 521	12,08
25.XI.60	31,87	7,23	11,01	9,04	8 600	957	944	873	925	906	6,1	1 434	1 541	13,24
26.XI.60	32,31	7,27	10,07	9,18	8 760	952	938	868	868	922	6,15	1 316	1 455	13,59

hidrometalurgică a concentratelor prăjite se admite o oarecare cantitate de sulfat de zinc în produsul prăjit. Aceasta se datorește faptului că, la obținerea pe cale hidrometalurgică a zincului, sînt inevitabile pierderile de acid sulfuric. Aceste pierderi pot fi compensate prin lăsarea unei cantități de sulfat de zinc în produsul prăjit. Prelucrînd concentratele zincoase conform acestei tehnologii, prezența $ZnSO_4$ pînă la 4% în prăjit nu deranjează procesul, pe cînd în pirometalurgia zincului situația nu este asemănătoare.

Pentru realizarea unei desulfurări avansate la prăjirea în pat fluidizat a concentratelor de zinc, este nevoie de un exces mare de aer. La un exces mare de aer și în prezența Fe_2O_3, are loc reacția de formare a SO_3, care duce la formarea $ZnSO_4$:

$$SO_3 + ZnO \longrightarrow ZnSO_4 + 42\,000 \text{ kcal} \cdot$$

Prezența sulfatului de zinc în prăjit provoacă greutăți în faza de aglomerare, deoarece, la umezirea prăjitului cald, $ZnSO_4$ are proprietatea de liant, formînd cocoloși și lipituri foarte tari. Din această cauză, în instalația de prăjire în pat fluidizat existentă în uzină se realizează un prăjit cu 10—12% sulf, care dealtfel nu se pierde, ținînd seamă de faptul că la aglomerare șarja trebuie să conțină pînă la 9% sulf.

În tabela 4 sînt indicați parametrii de lucru realizați în luna noiembrie 1960 la cuptorul de prăjire în pat fluidizat.

Gazele obținute în cuptorul cu pat fluidizat la prăjirea concentratelor zincoase conțin pînă la 12% SO_2 și antrenează circa 30% din materialul supus prăjirii, ceea ce înseamnă 40 g/m³. Sistemul de desprăfuire descris și filtrele electrice uscate reține cea mai mare parte din praf, gazele filtrate ajungînd la 0,2 g praf/m³ ; ele pot fi utilizate cu succes la fabricarea acidului sulfuric.

Întrucît capacitatea cuptorului este mai mare decît necesitățile de prăjit zincos, au fost efectuate fără nici o modificare încercări de prăjire a piritei flotate. Încercările nu au dus la rezultate satisfăcătoare, deoarece schimbătoarele de căldură erau subdimensionate față de cantitatea de căldură mult mai mare rezultată la prăjirea piritelor. Pentru eliminarea acestei deficiențe instalația a fost redimensionată din punct de vedere al schimbului de căldură ; au fost înlocuite patru din cele opt chesoane ale cuptorului cu patru serpentine. Suprafața de răcire a schimbătoarelor de căldură a crescut astfel de la 8 m² la 13 m².

După modificările aduse, procesul de prăjire a piritelor în strat fluidizat a dat rezultatele așteptate, cuptorul funcționînd fără oprire timp de două luni. În tabela 5 sînt cuprinși indicii și parametrii realizați la prăjirea piritelor, în perioada 11—21 octombrie 1960.

Tabela 5

Data	Cantitatea pirită arsă/24h/cuptor, t	Conținutul de sulf total din pirită, %	Conținutul de sulf flamabil din pirită, %	Conținutul de sulf total din cenușă, %	Conținutul de sulf flamabil din cenușă, %	Conținutul de sulf total din praf ciclone, %	Conținutul de sulf flamabil din praf ciclone, %	Conținutul de sulf total din praf filtre electrice uscate, %	Conținutul de sulf flamabil din praf filtre electrice uscate, %	Conținutul de SO_2 în gaze, %	Granulația piritei șarjate: Granule cu ∅ 0,5 mm : 1,1 % — 200 ochiuri/cm²	Granule cu ∅ cuprins între 0,5 – 0,3 mm : 1,6 % — 400 ochiuri/cm²	Granule cu ∅ cuprins între 0,3 – 0,2 mm : 3,5 % — 1 100 ochiuri/cm²	Granule cu ∅ cuprins între 0,2 – 0,1 mm : 13,1 % — 2 500 ochiuri/cm²	Granule cu ∅ cuprins între 0,1 – 0,06 mm : 32,3 % — 10 000 ochiuri/cm²	Granule cu ∅ 0,06 mm : 49,5 % — 27 500 ochiuri/cm²	Temperatura stratului fluidizat, °C	Temperatura gazelor la ieșirea din cuptor, °C	Cantitatea de aer consumată, Nm³/h	Pres. aerului sub vatra cuptorului, mm C. A.	Viteza aerului în duze, m/s	Viteza gazelor în sect. cuptorului, m/s	Volumul d» gaze rezultate, m³/h
11	83,40	45,30	43,44	0,71	1,12	3,20	1,75	5,24	3,70	12,00							810	730	8 660	1 150	11,1	0,31	8 170
12	86,20	46,90	45,12	1,89	1,02	2,88	2,08	5,57	5,47	10,92							815	750	8 660	1 160	11,1	0,31	8 170
13	86,00	46,55	41,90	0,92	0,94	3,13	2,55	6,00	5,01	11,35							800	745	8 600	1 160	11,1	0,31	8 130
14	85,20	47,61	44,45	2,25	1,40	3,33	2,84	6,21	3,95	11,48							795	740	8 670	1 155	11,1	0,31	8 180
15	91,50	45,40	42,55	2,13	0,84	2,91	2,25	6,01	4,35	12,51							810	755	8 630	1 140	11,1	0,31	8 180
16	80,50	45,02	42,07	1,72	1,30	3,60	1,85	5,10	4,70	11,00							800	750	8 640	1 145	11,1	0,31	8 150
17	87,30	48,12	46,11	2,08	1,06	3,02	2,30	6,97	5,07	10,92							815	745	8 630	1 150	11,1	0,31	8 180
18	88,00	43,46	41,00	2,03	0,98	3,01	1,91	5,44	4,81	11,21							810	750	8 670	1 130	11,1	0,31	8 170
19	82,20	48,20	45,13	2,45	1,20	2,91	2,74	4,90	5,17	12,01							800	745	8 680	1 165	11,1	0,31	8 160
20	85,50	45,14	42,07	2,40	1,21	3,44	2,03	6,77	4,37	11,40							805	740	8 660	1 145	11,1	0,31	8 150
M	85,80	46,17	44,59	1,86	1,07	3,18	2,23	5,83	4,56	11,48							805	745	8 660	1 150	11,1	0,31	8 170

Considerații economice privind prăjirea în strat fluidizat

Fabrica de acid sulfuric din uzină a fost proiectată și construită pentru funcționarea cu șase cuptoare polietajate, dintre care trei urmînd să prăjească concentrat zincos, iar trei pirită flotată. Prin realizarea primului cuptor cu pat fluidizat toată cantitatea de concentrat zincos a fost prăjită în acesta ; circa 25% din timpul de funcționare el a prăjit și pirită. Pentru prăjirea piritei au rămas deci disponibile 5 cuptoare polietajate.

Modificările realizate la prăjire au creat posibilitatea creșterii capacității fabricii de acid sulfuric cu 55% față de capacitatea proiectată inițial. Pe baza lucrărilor efectuate, secția prăjire a fost dotată cu încă un cuptor cu pat fluidizat pentru prăjirea piritelor. În urma acestor lucrări, fabrica de acid sulfuric va funcționa cu două cuptoare de prăjire în pat fluidizat — unul pentru concentrat zincos, iar al doilea pentru pirită ; cele patru cuptoare polietajate rămase disponibile vor fi scoase din secția prăjire. Prin realizarea altor lucrări la celelalte faze, capacitatea fabricii de acid sulfuric va crește pînă la 180% față de cea proiectată. Tabela 6 indică variația cheltuielilor pentru prăjirea concentratului zincos

Tabela 6

Denumirea	Varianta I-a Sem. I/1958, prăjirea pe cuptoare polietajate (5–6 cupt.)	Varianta II-a Sem. II/1959, prăjirea pe un cupt. pat fluidizat + 3 cupt. polietajate	Varianta III a anul 1961, prăjirea exclusiv pe cupt. pat fluidizat
Cheltuieli de prăjire/t prăjit, %	100	54,2	23,1
Preț de cost al acidului sulfuric, %	100	90,5	75,2

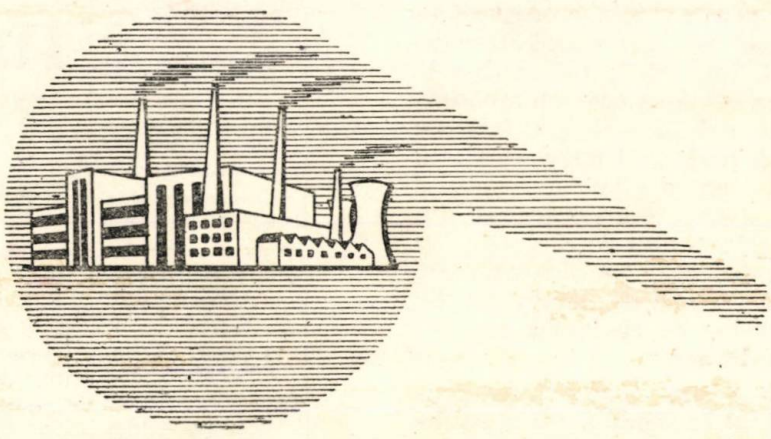
sau a piritei pe măsura introducerii prăjirii cu pat fluidizat și influența acestui procedeu asupra prețului de cost al acidului sulfuric.

O mare pondere în reducerea cheltuielilor de prăjire au avut-o salariile directe, amortizările și cheltuielile de reparație și întreținere a secției. Datorită marii productivități a cuptoarelor de prăjire cu pat fluidizat, manopera a scăzut la 45% față de lucrul la cuptoare polietajate ; amortismentul a scăzut la 39,8%, datorită valorii reduse de înlocuire a utilajelor. O mare influență asupra reducerii prețului de cost au avut-o și cheltuielile de întreținere și reparație, care au fost reduse la 48,5% față de aceeași perioadă a anului precedent.

Paralel cu scăderea cheltuielilor de prăjire a piritei și concentratului zincos, prețul de cost al acidului sulfuric a scăzut substanțial ; datorită acestui fapt, fabrica produce în prezent cel mai ieftin acid sulfuric din sector.

BIBLIOGRAFIE

1. Cijicov D. M., Metalurgia metalelor grele neferoase, Editura Academiei de științe U.R.S.S., Leningrad, 1948.
2. Lunev V. E. și Ciuprikov V. J., Tvetnîe Metalî, nr. 2, 1957.
3. Steingart G. M., Prăjirea concentratelor de zinc în strat fluidizat la Uzina „Electrotink", Moscova, 1957.
4. Leizerovici G. I., Prăjirea în strat fluidizat, Editura Metalurgică, Moscova, 1956.
5. Babina I. V. și Beser A. D., Metoda prăjirii concentratelor de zinc în strat fluidizat, cu sublimarea simultană a plumbului și a cadmiului, Tvetnîe Metalî, nr. 12, 1958.
6. Olaru F., Metode noi de prăjire a minereurilor și concentratelor cu conținut de sulf, I.C.E.M., Sesiunea de comunicări științifice, 1957.
7. * * *, Prăjirea materialelor sulfuroase în strat fluidizat, Institutul central de informații al metalurgiei neferoase, Moscova, 1958.



OBȚINEREA SILICIULUI DE ÎNALTĂ PURITATE PRIN PROCEDEUL SiJ_4

Ing. I. Niederkorn, cand. în științe tehnice, ing. O. Creangă, ing. V. Craiu, ing. M. Burnei și ing. I. Nicu

Dispozitivele cu semiconductoare de siliciu prezintă față de cele cu germaniu două avantaje esențiale :

— pot lucra la temperaturi de 180°C, față de limita de 70°C la care lucrează dispozitivele cu germaniu ;

— permit realizarea unor tensiuni mult mai mari la redresorii de putere.

Pentru confecționarea dispozitivelor necesare în diverse scopuri este necesar siliciu de puritate foarte avansată, cu o rezistivitate de zeci și sute de ohm.cm.

Literatura de specialitate descrie diferite metode pentru obținerea siliciului cu o astfel de puritate :

— metoda de reducere cu zinc a $SiCl_4$ purificate ;

— reducerea $SiCl_4$ și $SiHCl_3$ cu H_2 ;

— descompunerea termică a silanilor obținuți prin diferite metode ;

— descompunerea termică a SiJ_4.

Ultima metodă asigură o puritate deosebit de înaintată, deoarece posibilitățile de purificare a SiJ_4 sînt multiple și eficace ; este indicată în special purificarea prin recristalizare din solvenți organici, distilarea fracționată și topirea zonală, deosebit de eficace pentru îndepărtarea borului.

Prezenta lucrare cuprinde rezultatele studiului pentru verificarea și punerea la punct a tehnologiei acestui din urmă procedeu, în vederea obținerii unui produs corespunzător pentru dispozitivele cu semiconductoare.

Fazele principale indicate de literatură pentru procedeul care utilizează SiJ_4 sînt :

— sinteza tetraiodurii

— purificarea

— descompunerea termică.

A. Sinteza tetraiodurii de siliciu

Singura metodă indicată de literatură pentru obținerea SiJ_4 este sinteza directă din elemente [1, 2, 3].

Aparatura utilizată de diverșii cercetători este aceeași, deși modul de construcție este diferit ; ea constă într-un fierbător de iod — alcătuit dintr-un balon de cuarț, un tub de cuarț în care are loc sinteza și un recipient pentru SiJ_4 rezultată. Tubul de sinteză este montat într-un cuptor electric care asigură încălzirea pînă la 700—850°C ; fierbătorul de iod este încălzit cu o baie de ulei la temperaturi între 118—250°C.

Tetraiodura de siliciu a fost obținută prin sinteză directă, pornind de la siliciu și iod, iodul fiind antrenat cu un gaz inert.

Siliciul folosit a fost siliciu tehnic de puritate 98,5%. El a fost în prealabil spălat cu acizi ; pentru a mări eficacitatea spălării, siliciul a fost măcinat și trecut prin sita cu 10 000 ochiuri/cm^2. Spălarea constă în tratarea siliciului cu acid clorhidric — începînd de la concentrații foarte scăzute și temperatură ordinară, pentru a evita pericolul formării combinațiilor explozive — silanii — și ajungînd în decurs de 48 ore la concentrații de 375 g/l și temperatura de 95°C. După 48 ore de spălare cu HCl, siliciul este filtrat, spălat și tratat cu un amestec de HCl conc. și HF, timp de 48 ore. Apoi, este diluat și neutralizat cu NH_4OH, spălat cu HCl și multă apă pînă la dispariția urmelor de acid, iar în final, uscat în vid. După acest tratament, siliciul este de puritate 99,9% și conține impuritățile menționate în tabela 1.

Tabela 1

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI ÎN Si INIȚIAL ȘI ÎN Si DUPĂ SPĂLARE CU ACIZI

Impurități	Si inițial nespălat, %	Si spălat proba *1*, %	Si spălat proba *2*, %
Al	1	10^{-2}—10^{-3}	$\approx 10^{-2}$
B	—	—	10^{-1}—10^{-2}
Ca	$\approx 10^{-1}$	10^{-3}—10^{-4}	lipsă
Cr	lipsă	$> 10^{-1}$	lipsă
Cu	$\approx 10^{-1}$	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}
Fe	$\approx 10^{-1}$	10^{-2}—10^{-3}	$\approx 10^{-3}$
Mg	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	lipsă
Mn	10^{-2}—10^{-3}	lipsă	lipsă
Pb	$\approx 10^{-2}$	lipsă	lipsă
Sn	10^{-2}	lipsă	lipsă
Ti	10^{-1}	$\approx 10^{-3}$	10^{-3}

Iodul folosit, în prealabil resublimat, conține minimum 99,8% J.

Aparatura utilizată este asemănătoare celei descrise de Szekely [1] și se compune din două părți :

a) Instalația de purificare a argonului.

b) Instalația de obținere a SiJ_4.

Instalația de purificare a argonului. Argonul este folosit pentru antrenarea iodului și pentru crearea unui mediu inert în instalație. El conține ca impurități oxigen, azot și apă. Dintre acestea deranjează numai oxigenul și apa.

Purificarea argonului se efectuează pe cale uscată și este bazată pe reacția dintre hidrura de calciu și oxigen, la temperatura de ~ 350°C. Îndepărtarea hidrogenului este bazată pe reacția cu oxidul cupric la 650°C. Apa rezultată este reținută pe perclorat de magneziu și pentoxid de fosfor. Pentru o purificare avansată, gazul este trecut și peste pulbere de titan metalic, la 1 000°C.

Schema instalaţiei este arătată în figura 1. Argonul din butelia *1* trece prin cuptorul cu hidrură de calciu *3, 4,* unde are loc reţinerea oxigenului, şi prin cuptorul *5* şi *6* cu oxid cupric, unde, la 650°C, hidrogenul este convertit

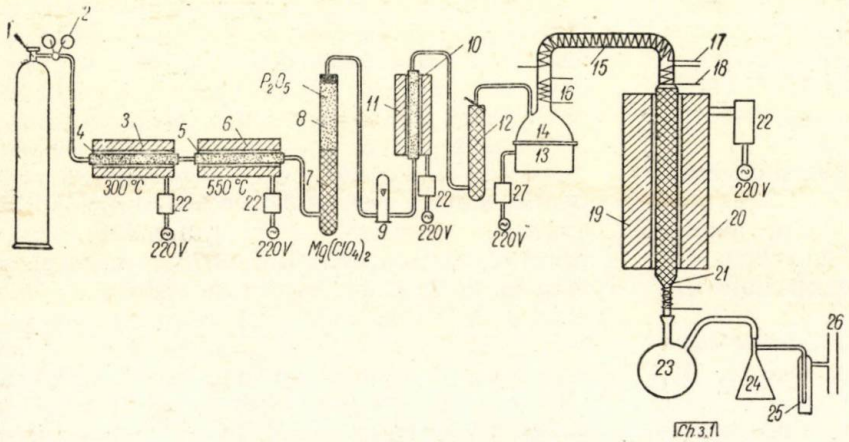


Fig. 1. Instalaţie de sinteză a SiJ_4 :
1 – butelie argon ; *2* – regulator argon ; *3* – cuptor electric 300°C ; *4* – tub de cuarţ cu nitrură de calciu ; *5* – tub de V2A cu oxid de cupru ; *6* – cuptor electric 550°C ; *7, 8* – coloană de sticlă cu $Mg(ClO_4)_2$ şi P_2O_5 ; *9* – rotametru ; *10* – tub de V2A cu burete de titan ; *11* – cuptor electric 1 000°C ; *12* – coloană purificare aerosoli ; *13* – baie electrică ulei ; *14* – recipient iod ; *15* – tub de legătură din cuarţ ; *16* – rezistenţă de încălzire Cr-Ni ; *17* – rezistenţă de încălzire pentru tubul de încălzire Jena ; *18* – rezistenţă de încălzire Cr-Ni ; *19, 21* – tub de cuarţ cu siliciu ; *20* – cuptor electric 1 000°C ; *22* – regulatoare electrice Heraeus ; *23* – recipient SiJ_4 ; *24* – vas intermediar ; *25* – vas spălător cu H_2SO_4 ; *26* – tub evacuare ; *27* – regulator Statex.

în apă. Trecînd prin coloana de deshidratare, apa este reţinută pe perclorat de magneziu şi pentoxid de fosfor ; în final, în cuptorul cu

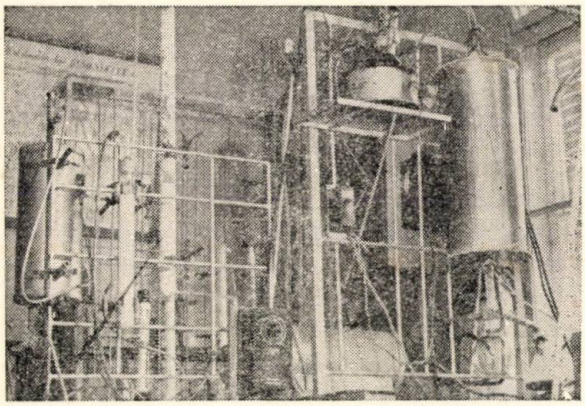


Fig. 2. Instalaţia de laborator pentru obţinerea SiJ_4.

titan *10, 11,* încălzit la 1 000°C, sînt reţinute eventualele urme de impurităţi, iar în coloana *12,* umplută cu bile de sticlă unse cu ulei de silicon, sînt reţinuţi aerosolii. Gazul astfel purificat este condus în instalaţia de sinteză.

Instalaţia pentru obţinerea SiJ_4. Instalaţia pentru obţinerea SiJ_4 (fig. 1 şi 2) se compune din fierbătorul de iod *14,* încălzit cu baia de ulei *13,* tubul de reacţie *19,* încălzit de cuptorul electric *20,* rezistenţele electrice *16, 17, 18* pentru evitarea condensării SiJ_4 pe tuburile respective, recipientul *23* pentru colectarea SiJ_4, vasul intermediar *24* şi vasul spălător *25* pentru evacuarea argonului din tubul de reacţie. În afara acestei instalaţii care a fost utilizată pentru studiul parametrilor, a fost construită, pe acelaşi principiu, o instalaţie de capacitate mărită pentru obţinerea SiJ_4 în cantităţile necesare operaţiilor de purificare şi descompunere. Această instalaţie este înfăţişată în figura 3. În această instalaţie, fierbătorul de iod a fost montat la baza coloanei de reacţie, sudat de aceasta. Încărcarea cu iod şi introducerea gazului se fac printr-un ştuţ lateral al fierbătorului de iod.

Modul de lucru

Iodul din fierbătorul *14,* încălzit la temperatura de lucru, este antrenat de argonul purificat. Amestecul de iod şi argon trece prin stratul de siliciu din tubul de sinteză *19,* încălzit între 500—900°C, unde are loc formarea SiJ_4. Amestecul de SiJ_4, argon şi eventualele urme de iod nereacţionat trec în recipientul *23,* menţinut la temperatura camerei, unde are loc condensarea SiJ_4. Prin intermediul vasu-

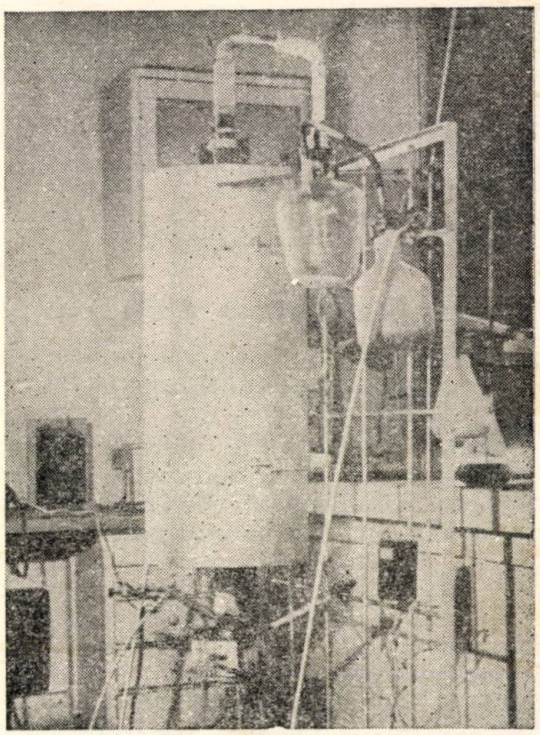


Fig. 3. Instalaţie de capacitate mărită pentru obţinerea SiJ_4

lui de spălare 25 argonul este evacuat în atmosferă.

Rezultate experimentale

În experienţele efectuate a fost urmărită în special influenţa temperaturii de reacţie şi a raportului J/Si asupra randamentului de reacţie şi purităţii SiJ_4 obţinute.

Influenţa temperaturii de reacţie asupra randamentului a fost determinată prin încercări între 500—900°C, în următoarele condiţii de lucru :

— cantitatea de iod pe şarjă	100 g,
— cantitatea de siliciu	230 g,
— înălţimea col. de Si	20 cm,
— debitul de argon	15 l/h,
— temperatura fierbătorului de iod	190°C,
— durata operaţiei	2 ore.

Rezultatele obţinute au fost trecute în tabela 2.

Tabela 2

INFLUENŢA TEMPERATURII DE REACŢIE ASUPRA RANDAMENTULUI

Proba nr.	Temperatura zonei de reacţie, °C	Si în SiJ_4, %	Randament, %
1	500	4,74	90,6
2	600	5,02	95,0
3	700	5,16	98,8
4	800	5,02	95,0
5	850	4,92	94,1
6	900	4,54	88,1

Siliciul reacţionat a fost determinat prin analiză chimică ; după fiecare probă, cantitatea de siliciu introdusă în tubul de reacţie a fost verificată prin cîntărire. Pentru ca suprafaţa de contact între iod şi siliciu să fie cît mai mare, a fost folosită o cantitate de siliciu mult mai mare decît cea stoechiometric necesară. Analiza spectrală semicantitativă a SiJ_4 rezultate este sintetizată în tabela 3.

Tabela 3

ANALIZA SEMICANTITATIVĂ A SiJ_4 OBŢINUTE

Element impurificare	Proba					
	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	850 °C	900 °C
Ca	neidentificat	neidentificat	—	10^{-3}		—
Al	$\simeq 10^{-3}$	$\simeq 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-3}$	10^{-4}	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$
Ti	lipsă	lipsă	$\leqslant 10^{-3}$	lipsă	$\simeq 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-3}$
Fe	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	$\simeq 10^{-4}$	lipsă
Cu	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
					lipsă	

Din tabelele 2 şi 3 rezultă că, încă de la 500°C, reacţia de iodurare decurge cu o viteză considerabilă, randamentul de transformare a iodului, respectiv a siliciului, fiind de 90%. Odată cu creşterea temperaturii de reacţie, randamentul de transformare creşte, atingînd valorile maxime 98—99% la temperatura de 700°C.

Influenţa raportului J/Si asupra randamentului a fost studiată prin varierea debitului de iod cu ridicarea temperaturii fierbătorului şi a cantităţii de siliciu din coloană. Au fost efectuate două serii de încercări. În prima serie au fost menţinute constante :

— temperatura zonei de reacţie	700°C,
— debitul de argon	15 l/h,
— înălţimea col. de Si	20 cm,

obţinîndu-se rezultatele menţionate în tabela 4.

Tabela 4

INFLUENŢA VARIAŢIEI DEBITULUI DE IOD, RESPECTIV A TEMPERATURII FIERBĂTORULUI, ASUPRA RANDAMENTULUI

Proba nr.	Temperatura în fierbător, °C	Si reacţionat din SiJ_4, %	Randament, %
1	170	5,08	97,11
2	190	5,25	99,40
3	210	5,19	99,22

În cea de-a doua serie de încercări au fost menţinute constante :

— temperatura zonei de reacţie	700°C,
— debitul argonului	15 l/h
— temperatura fierbătorului de iod	190°C,

rezultatele obţinute fiind cuprinse în tabela 5.

Tabela 5

INFLUENŢA VARIAŢIEI CANTITĂŢII DE Si ASUPRA RANDAMENTULUI

Proba nr.	Înălţimea col. cu Si, cm	Si reacţionat din SiJ_4, %	Randament, %
1	10	5,01	95,79
2	20	5,16	98,77
3	35	5,15	98,47

Rezultatele analizei emisiei spectrale în acest caz sînt date în tabela 6.

Tabela 6

ANALIZA SPECTRALĂ A PROBELOR OBŢINUTE

Proba nr.	Impuritatea				
	Ca	Al	Ti	Fe	Cu
1	neidentificat	$\approx 10^{-3}$	lipsă	lipsă	lipsă
2	$\geqslant 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-3}$	lipsă	lipsă	lipsă
3	$\approx 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-3}$	lipsă	lipsă	lipsă

Rezultă că, la aceleaşi randamente de transformare, pentru obţinerea unei productivităţi mai înalte, este raţională mărirea temperaturii fierbătorului de iod, respectiv creşterea la limită a concentraţiei iodului în argon.

În ceea ce priveşte puritatea SiJ_4 obţinute, se poate constata că, faţă de siliciul iniţial, are loc o purificare esenţială. Analiza spectrală semicantitativă a identificat, în majoritatea cazurilor, numai calciu şi aluminiu. Prezenţa cal-

ciului este, de altfel, dubioasă şi poate fi atribuită calciului de la spectrograf : în toate substanţele de înaltă puritate studiate, analiza spectrală indică Ca la $\approx 10^{-4}\%$.

Cu ridicarea temperaturii, în SiJ_4 mai apar şi alte impurităţi ; nu se observă însă o diferenţă esenţială.

În ceea ce priveşte impurităţile nemetalice — cum sînt As, P şi B — este de presupus că simpla iodurare a siliciului nu implică purificarea de aceste elemente, deoarece iodurile de As, P şi B sînt mai volatile decît iodura de siliciu, iar energiile de formare a iodurilor respective sînt mai mici decît ale iodurilor de siliciu.

Dozarea fosforului, arsenului şi borului din SiJ_4 brut nu s-a făcut. Analizele prin activare, cu o sensibilitate de 10^{-8} %, efectuate pe siliciul obţinut din SiJ_4 brută, arată lipsa fosforului ; se poate deci presupune şi lipsa lui în SiJ_4 brută.

În privinţa arsenului, care a fost identificat în siliciu în cantitate de aproximativ 10^{-5}—10^{-6} %, se poate ajunge la concluzia că în SiJ_4 brută el este prezent în cantitate mai mare.

B. Purificarea SiJ_4

Unii autori [1,2,3] arată că obţinerea siliciului de înaltă puritate nu este posibilă fără o prealabilă îndepărtare a impurităţilor din SiJ_4. Procedeele de purificare indicate de literatura de specialitate sînt aceleaşi şi se bazează pe solubilitatea în solvenţi organici, temperatura de fierbere sau coeficientul de segregaţie al iodurilor respective. Impurităţile metalice sînt îndepărtate pe baza solubilităţii iodurilor în solvenţi organici, distilaţi şi uscaţi pe sodiu metalic.

Borul şi celelalte impurităţi nemetalice (P şi As), elementele cele mai nocive, care în mod practic nu pot fi înlăturate din alte halogenuri decît cu foarte mare greutate, sînt mult mai uşor îndepărtate din tetraiodura de siliciu datorită faptului că punctele de fierbere ale iodurilor lor sînt diferite de al tetraiodurii de siliciu.

Pentru o purificare mai avansată de urmele de impurităţi metalice şi nemetalice, literatura indică topirea zonală — procedeu în care separarea impurităţilor se bazează pe coeficienţii de segregaţie diferiţi ai impurităţilor.

În ceea ce priveşte purificarea de iodurile metalice, Rubin şi Mc. Carty folosesc ca solvent toluenul. Procedeul constă în formarea unei soluţii de 10% SiJ_4 în toluen, saturată la temperatura de fierbere, din care prin răcire la 0°C se separă SiJ_4 purificată. După îndepărtarea prin decantare a toluenului conţinînd impurităţile, cristalele de SiJ_4 sînt încălzite la 70°C, sub presiune redusă, pentru îndepărtarea urmelor de toluen.

Carlyle şi Mc. Carty folosesc recristalizarea din *n*-heptan. Modul de lucru este asemănător cu procedeul de recristalizare din toluen. Din studiul comparativ al lui Mc. Carty — privind rezistivitatea siliciului obţinut din SiJ_4 purificată prin recristalizare din cei doi solvenţi — rezultă că rezistivitatea produsului obţinut din SiJ_4 recristalizată din *n*-heptan este mult superioară celui obţinut prin recristalizare din toluen. Pentru ambele procedee, randamentul de recristalizare este de ~ 80%.

În ceea ce priveşte faza de îndepărtare a impurităţilor nemetalice — B, As, P — literatura indică distilarea fracţionată. Cei mai mulţi cercetători au executat distilarea SiJ_4 la presiune atmosferică, deoarece aceasta nu implică folosirea unor dispozitive speciale ; Litton şi Andersen [2] distilă SiJ_4 la 200 mm col Hg. Szekely foloseşte o coloană cu umplutură de cuarţ, care funcţionează la presiune atmosferică, avînd un coeficient de reflux de 1/9. El observă că procentul de impurităţi scade în timpul distilării de aproximativ 6 ori şi că borul, elementul cel mai nociv, reprezintă < 0,1 p.p.m., atît în capul de distilare, cît şi în fracţiunea utilă. Ellis utilizează o coloană de mare capacitate (39 kg SiJ_4 brută/şarjă), cu 7 talere teoretice, care funcţionează cu un raport de reflux de 1/3. Carlyle foloseşte o coloană de distilare cu 32 talere teoretice. Siliciul rezultat din SiJ_4 distilată în această instalaţie are o rezistivitate de peste 1 000 ohm.cm.

Rezultă că distilarea trebuie efectuată în coloane de cuarţ cu un număr relativ mic de talere teoretice, la presiune atmosferică.

Rezultate experimentale

Din studiul de laborator reiese că solubilitatea SiJ_4 creşte cu temperatura : la 20°C este ~ 6%, iar la 98°C — ~ 45%. Indicaţia dată de literatură în ceea ce priveşte raportul molar *n*-heptan/SiJ_4 nu a putut fi aplicată, deoarece la acest raport molar cantitatea de *n*-heptan este atît de mică, încît nici chiar la temperatura de fierbere *n*-heptanul nu umezeşte întreaga cantitate de SiJ_4. Din această cauză au fost utilizate raporturi molare mai mari, pînă la 8/1.

Analizele spectrale au arătat o apreciabilă ameliorare a calităţii SiJ_4 prin acest procedeu : s-a pornit de la tetraiodură conţinînd impurităţile :

$Ca \approx 10^{-4}$ %	$Fe \geqslant 10^{-3}$ %
$Al \approx 10^{-3}$ %	$Ti \approx 10^{-2}$ %
$Cu \approx 10^{-3}$ %	$Mn \approx 10^{-2}-10^{-3}$ %,

obţinîndu-se un produs conţinînd 10^{-4} % Ca. Se poate deci conchide că metoda recristalizării SiJ_4 din *n*-heptan este eficace şi asigură o bună purificare a produsului.

În privința distilării SiJ_4, încercările de laborator au fost conduse, cu unele modificări, după datele cuprinse în literatură. În locul umpluturii de cuarț a fost folosită umplutura din sîrmă de molibden. S-a observat, după un număr de încercări, că este mult mai indicată folosirea unui gaz inert, înlăturîndu-se astfel total fenomenul de descompunere a SiJ_4.

Blazul de distilare — cu capacitate de ~ 2 kg SiJ_4 — este încălzit pe o baie de aer, a cărei temperatură este menținută constantă cu ajutorul unui releu și al unui termometru de contact.

Coloana de distilare de cuarț — înălțimea = 1 600 mm și diametrul 30 mm — cu umplutură de molibden are 10 talere teoretice și este prevăzută la exterior cu o manta de sticlă pe care este înfășurată rezistența de sîrmă de Ni-Cr, în vederea menținerii temperaturii corespunzătoare în coloana de distilare.

Capul coloanei este prevăzut cu un dispozitiv de reglare a refluxului, acționat magnetic din exterior (fig. 4).

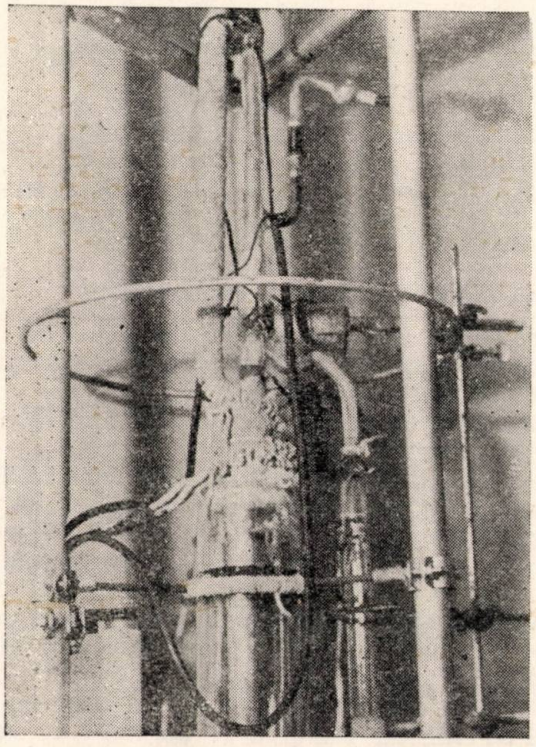


Fig. 4. Coloana de distilare.

Modul de lucru

Tetraiodura de siliciu — provenită direct din faza de sinteză sau purificată prin recristalizare în solvenți organici — este introdusă în blazul de distilare, care este apoi încălzit sub atmosferă de gaz inert care circulă cu un debit de cîțiva 1/h.

În baia de aer, temperatura este menținută la ~ 315°C, iar în coloană la 305°C.

Fracțiunile de distilare au următoarele procente :

— capul de distilare : ~ 20 ;
— fracțiunea principală sau utilă : 60 ;
— reziduul : ~ 20.

Prin distilare se obține un produs care, la analiza spectrală, conține numai 10^{-4} % Ca; acest procent poate fi atribuit apei cu care a fost efectuată hidroliza. Borul, care se găsește în fracțiunea inițială în cantitate de 10^{-5} %, iar în fracțiunea principală de 10^{-8}%, arată în reziduu o îmbogățire, fapt observat și de Szekely [1].

La analiza unui reziduu rezultat din cîteva șarje au fost găsite următoarele elemente :

Fe 10^{-2} — 10^{-3}	Ca > 10^{-4}
Al 10^{-1}	Mg > 10^{-3}
Cu 10^{-1}	B 10^{-2} — 10^{-3},

pe cînd materia primă de la care s-a pornit conținea impurități :

Cu 10^{-4}%	Fe 10^{-3}%
Ca 10^{-4}%	B 10^{-5}%

În concluzie, distilarea este o metodă foarte eficace pentru îndepărtarea impurităților din SiJ_4, chiar la un număr mic de talere teoretice (10) și un raport de reflux de asemenea mic (în limitele 1/3—1/5).

Probabil că borul se concentrează în reziduu prin formarea unor combinații complexe cu punct de fierbere ridicat.

În locul umpluturii de cuarț poate fi utilizată umplutură de molibden ; în produsele de distilare nu se observă prezența molibdenului.

C. Descompunerea termică în vid a SiJ_1

Tetraiodura de siliciu — brută sau purificată prin procedeele amintite — este supusă ultimei faze a procesului, din care rezultă siliciul. Szekely utilizează în acest scop metoda reducerii SiJ_4 cu H_2, folosind ca suprafață de depunere tuburi de cuarț sau tantal ; el obține astfel siliciu cu un conținut de impurități mai mic de 1 p.p.m. Bazîndu-se pe lucrările lui Van Arkel și De Boer, Litton și Andersen utilizează metoda de disociere termică a SiJ_4 în vid înaintat, folosind ca suprafață de depunere filamente de tantal. Inozemțeva studiază o variantă a procedeului de disociere termică în vid înaintat, folosind ca suprafață de depunere un tub de tantal. Același procedeu a fost studiat de Mc. Carty, care a utilizat ca suprafață de depunere tantalul și cuarțul. El a arătat că puritatea siliciului depinde de procedeul folosit pentru purificarea SiJ_4. Siliciul obținut din SiJ_4 dublu recristalizată din *n*-heptan și distilată a avut rezistivitatea peste 1 000 ohm.cm.

Pentru lucrările de laborator a fost adoptată metoda de disociere termică a SiJ_4 în vid înaintat, în aparatură de cuarț — procedeu studiat de Inozemțeva [3] și Mc. Carty.

— Este asigurată îndepărtarea totală a incluziunilor de iod din depozitul de siliciu.

— Procesul poate fi condus în așa fel încît randamentul de descompunere să fie peste 70%.

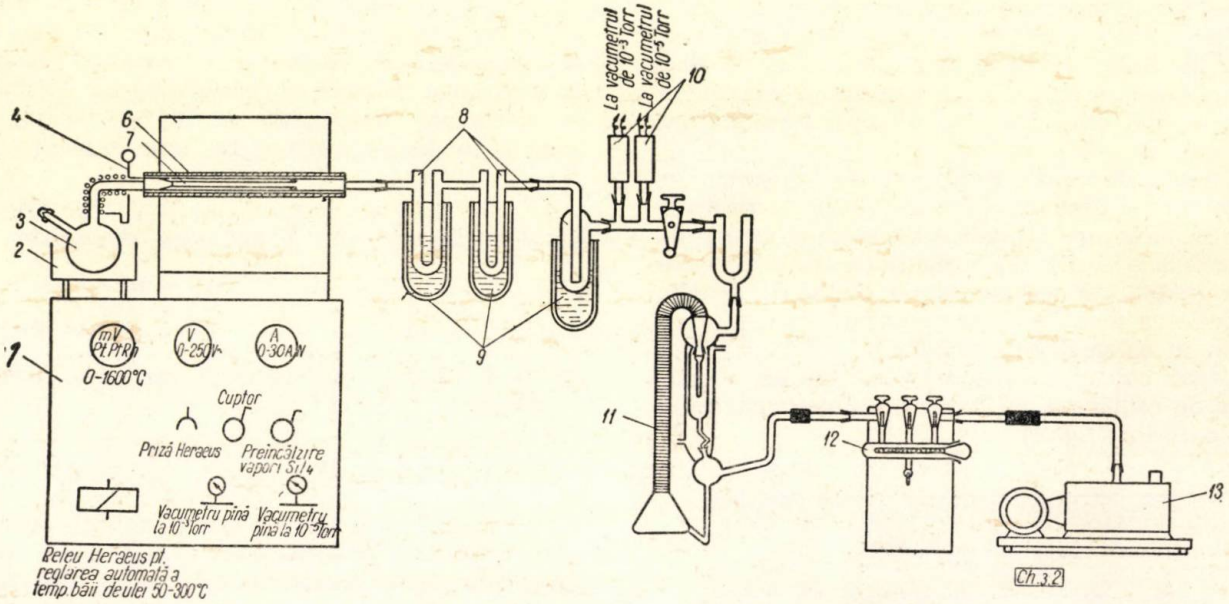


Fig. 5. Instalația de descompunere termică a SiJ_4:
1 — masă de comandă; *2* — baie de ulei; *3* — balon de cuarț cu SiJ_4; *4* — termocuplu Pt-PtRh; *5* — cuptor electric; *6* — tub de protecție de cuarț; *7* — tub de cuarț pentru de punerea Si; *8* — capcane pentru iod; *9* — vase Dewar; *10* — vacuummetre; *11* — pompă de difuziune; *12* — uscător cu P_2O_5; *13* — pompă de vid.

Față de celelalte, acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

— Introducîndu-se în instalație numai SiJ_4, este evitată posibilitatea introducerii eventualelor impurități din hidrogen.

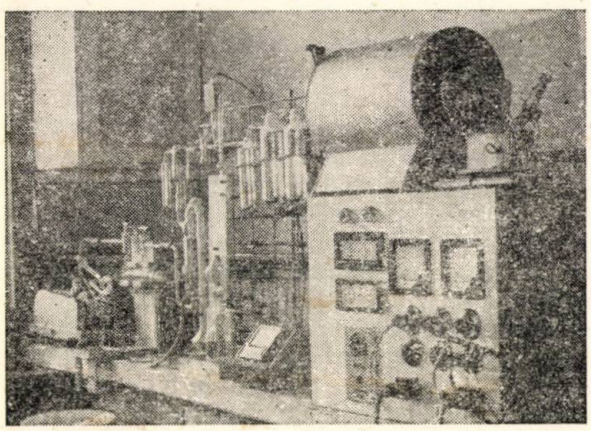


Fig. 6. Instalația de descompunere a SiJ_4 în vid înaintat.

— Depozitul de siliciu este foarte compact.

— Bara obținută poate fi utilizată fără retopire la purificarea zonală fără creuzet.

Aparatura și modul de lucru

Instalația utilizată pentru lucrările de laborator constă în instalația de descompunere și instalația de vid înaintat.

Instalația de descompunere (fig. 5 și 6) este formată din:

— Balonul de cuarț *3*, cu capacitate de 1 l, prevăzut cu două ștuțuri: unul lateral pentru alimentarea cu SiJ_4, celălalt central, la care este sudat tubul de cuarț pentru descompunerea SiJ_4. În interiorul acestui tub este introdus tubul de cuarț 7, pe care se face descompunerea.

— Cuptorul electric tubular *5*, care asigură încălzirea tubului de cuarț la 1 050°C. Controlul temperaturii se face cu un termocuplu de Pt-PtRh, iar reglarea cu un milivoltmetru cu reglaj automat, montat la masa de comandă *1*.

— Vasele *9*, confecționate din sticlă, care au rolul de capcane pentru prinderea iodului. Pentru asigurarea reținerii totale a iodului rezultat din descompunerea SiJ_4, aceste capcane sînt răcite, fie cu azot lichid, fie cu amestec de zăpadă carbonică și acetonă.

— Baia de ulei *2* pentru încălzirea balonului cu SiJ_4, a cărei temperatură este reglată automat cu ajutorul unui releu Heraeus, montat la masa de comandă *1*.

Presiunea remanentă a variat între 5.10^{-5}—1.10^{-5} Torr şi a fost măsurată în punctele *a* şi *b* cu vacuummetrele Mac Leod şi în punctul *c* cu vacuummetrul de ionizaţie, care ulterior a fost înlocuit, deoarece urmele de SiJ_4 şi J atacă electrozii lămpilor.

Cu ajutorul băii de ulei se încălzeşte balonul cu SiJ_4 pînă la temperatura de lucru. La această presiune şi temperatură, SiJ_4 sublimă. SiJ_4 gazoasă trece prin tubul de cuarţ 7, unde are loc descompunerea ei, conform reacţiei :

$$SiJ_{4(g)} \longrightarrow Si + 2J_2$$

Siliciul se depune pe peretele tubului de cuarţ iar iodul este prins în capcanele *8*. Ca suprafaţă de depunere a fost folosit un tub de cuarţ „suprasil", care la analiza spectrală a arătat ultimele linii ale cuprului şi aluminiului.

Rezultate experimentale

În experienţele efectuate în instalaţia descrisă au fost urmărite în special randamentul de descompunere a SiJ_4 — în funcţie de debitul de SiJ_4 — şi puritatea produsului — în funcţie de calitatea materiei prime.

Pentru determinarea influenţei debitului de SiJ_4, respectiv vitezei gazului, în tubul de depunere, care a fost menţinut la 1 050°C, s-au făcut probe variindu-se debitul în limitele 12—250 g SiJ_4/h. Variaţia debitului a fost posibilă prin varierea temperaturii blazului între 100—170°C.

Din tabela 7 — care cuprinde date asupra acestui procedeu — rezultă că randamentul de descompunere scade cu creşterea vitezei, respectiv debitului de SiJ_4 în tubul de descompunere. Pentru un interval de temperatură de

Tabela 7

INFLUENŢA DEBITULUI DE SiJ_4 ASUPRA RANDAMENTULUI DE DESCOMPUNERE

Temperatura cuptor, °C	Pres. remanentă, Torr	Temperatura baie, °C	Debit SiJ_4, g/h	Timp de lucru, h	Si rezultat pe şarjă, g	Randament, %
1 050	1.10^{-5}	100	11,5	7	4,16	90
1 050	1.10^{-5}	125	18,6	26	20	80
1 050	1.10^{-5}	125	23,5	39	38	79
1 050	1.10^{-5}	140	49	7	12,5	79
1 050	3.10^{-5}	165	256	3	9,75	25

70°C, debitul de SiJ_4 creşte de la 12 la 250 g SiJ_4/h, ceea ce are ca urmare o scădere a randamentului de descompunere de la 90% la 25%. Temperatura optimă a balonului cu SiJ_4 este de 100°C.

Pentru determinarea purităţii siliciului în funcţie de calitatea materiei prime a fost descompusă SiJ_4 brută şi purificată în diferite faze.

Analiza spectrală a arătat că produsul obţinut în oricare din aceste cazuri este spectral pur, sensibilitatea metodei fiind de 10^{-4}% pentru metale. Pentru determinări sub această limită s-au făcut analize prin activare, care au arătat că siliciul obţinut din SiJ_4 brută prezintă ca impurităţi numai arsenul, în cantitate de 10^{-5}—10^{-6}%. Din dozarea borului — care s-a făcut numai pe siliciu rezultat din SiJ_4, purificat în *n*-heptan şi distilat — rezultă că siliciul are un conţinut de bor de $\simeq 10^{-8}$%.

Dozarea microcantităţilor de bor din siliciu

Pentru determinarea urmelor de bor în siliciul de înaltă puritate a fost pusă la punct o metodă spectrofotometrică. Metoda se bazează pe bromurarea cantitativă a siliciului într-o aparatură închisă din cuarţ, cu o cantitate echivalentă de brom. Borul şi siliciul sînt separaţi apoi cantitativ prin distilare şi extracţie şi determinaţi spectrofotometric cu albastru de metil, sub forma unui complex colorat extras în dicloretan, la 660 mμ. Nu este necesară mărunţirea probei, sînt evitate alcaliile sau alte săruri anorganice la atacare şi este înlesnită izolarea fără pierderi a urmelor de bor. Sensibilitatea metodei este de 10^{-9}% B în Si.

Concluzii

1. Au fost efectuate încercări pentru stabilirea condiţiilor optime la sinteza SiJ_4 din elemente. Temperatura optimă stabilită : 700°C.

2. SiJ_4 a fost purificată prin recristalizare din *n*-heptan şi prin distilare fracţionată. Prin recristalizare în *n*-heptan a fost obţinut un produs conţinînd numai calciu 1 p.p.m. iar prin distilare după recristalizare un conţinut de bor în miezul de distilare de $\simeq 10^{-8}$%.

3. A fost studiat randamentul de descompunere a SiJ_4 în vid înaintat la 1 050°C, în funcţie de temperatura balonului cu SiJ_4. Temperatura optimă determinată este de 100°C, la un randament de descompunere de 90%.

4. Siliciul obţinut pe tub de cuarţ „suprasil" are aspect metalic şi este compact. Analiza spectrală cu o sensibilitate de 10^{-4}% nu a detectat nici o impuritate.

5. A fost pusă la punct o metodă de dozare a borului pînă la 10^{-9}% cu ajutorul căreia a fost determinat un conţinut de bor în siliciu de 10^{-8}%.

BIBLIOGRAFIE

1. Szekely G., J. Electrochemical Soc., 1957, nr. 11, vol. *104*, p. 663.
2. Litton F. B., Andersen H. C., J. Electrochemical Soc., 1954, nr. 6, vol. *101*, p. 287; 1951, vol. *98*, p. 488.
3. Inozemţeva I. A., Problemele metalurgiei şi ale fizicii semiconductoarelor, Ed. Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1957.

OBȚINEREA SILICIULUI SPECTRAL PUR PRIN DISOCIEREA SILANILOR

Ing. I. Niederkorn, candidat în științe tehnice, ing. R. Teodorescu și ing. A. Căluşaru, candidat în științe tehnice

Din ansamblul metodelor de obținere a siliciului ultrapur doar cîteva sînt de mare însemnătate din punct de vedere industrial : reducerea $SiCl_4$ cu vapori de zinc sau cu hidrogen, descompunerea termică a SiJ_4, reducerea cu hidrogen a triclorsilanului și disocierea termică a silanilor. Printre acestea, datorită avantajelor pe care le prezintă, are o mare importanță procedeul care folosește silanii.

Metodele fizice de purificare a siliciului nu îndepărtează borul ; pentru aceasta sînt necesare condiții speciale, cum ar fi topirea zonală în mediu de vapori de apă și hidrogen sau argon. În acest caz, înainte de reacție se impune o riguroasă purificare chimică a substanțelor.

Tehnologic, este mult mai ușor a purifica un gaz — cum este cazul silanilor — decît substanțe solide sau lichide care trebuie distilate, recristalizate, topite în zone etc. — operații pentru care sînt necesare instalații separate, cu regim de lucru propriu. În cazul silanilor, generarea, purificarea și disocierea pot fi efectuate într-o singură instalație, care poate fi automatizată și adaptată unui proces continuu. Instalațiile pentru distilări, evaporări etc. sînt construite din cuarț de cea mai bună calitate. Întrucît silanii sînt prelucrați la temperaturi mai joase, poate fi folosită și sticla, ceea ce duce la reducerea costului instalației și simplifică construirea ei.

Din punct de vedere chimic, metoda care utilizează silani prezintă avantaje importante. Unul dintre acestea este faptul că numai un număr mic de elemente formează hidruri volatile, purificarea concentrîndu-se deci asupra unui număr mai redus de impurități. Întrucît silanii se disociază numai sub acțiunea căldurii, fără intervenția vreunui agent chimic, șansele de contaminare sînt simțitor reduse, iar purificarea are ca obiect un singur reactant.

Avantajos este și că subprodusul rezultat este hidrogenul ; nu sînt manipulate substanțe agresive ca iodul, clorul, acidul clorhidric, care rezultă din aplicarea altor metode.

În ceea ce privește performanțele siliciului obținut din silani se arată că — silanul descompus pe o suprafață de siliciu încălzită prin radiofrecvență și apoi trăgînd monocristal în condiții speciale — siliciul obținut are o rezistivitate de cîteva mii ohm.cm.

Obținerea silanilor

Dintre metodele existente pentru obținerea silanului destinat producerii de siliciu pentru semiconductoare, trei au fost mai amănunțit cercetate :

a) *Prepararea silanului din trietoxisilan.* Metoda descoperită de Friedel și Ladenburg constă în disproporționarea trietoxisilanului sub acțiunea sodiului :

$$4HSi(C_2H_5O)_3 \rightarrow SiH_4 + 3Si(C_2H_5O)_4 \quad (1)$$

Metoda este complicată și neeconomică, iar rezistivitățile obținute nu depășesc 50 ohm. cm.

b) *Prepararea silanului prin reducerea* $SiCl_4$ *cu* $LiAlH_4$. Metoda a fost introdusă în producție în urma descoperirii de către Schlesinger și Finholt a $LiAlH_4$ și a reacției de reducere a $SiCl_4$ cu aceasta :

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3 \quad (2)$$

Reacția decurge aproape cantitativ ; siliciul obținut este de bună calitate. Compușii borului sînt reținuți în mediul de reacție. Astfel, BCl_3 dă, în exces de $LiAlH_4$:

$$LiAlH_4 + BCl_3 \rightarrow LiBH_4 + AlCl_3 \quad (3)$$

Diboranul este și el reținut, mai ales atunci cînd $LiAlH_4$ este în mediu de tetrahidrofuran :

$$LiAlH_4 + 2B_2H_6 \rightarrow Al(BH_4)_3 + LiBH_4 \quad (4)$$

Prepararea $LiAlH_4$ ridică probleme tehnice dificile. Experiențele efectuate în țara noastră au demonstrat dificultățile și dezavantajele acestei metode, care s-a dovedit deocamdată inaplicabilă.

c) *Prepararea silanilor din siliciură de magneziu și acizi.* Pentru obținerea silanilor [4] s-a pornit de la $SiMg_2$. Aceasta fiind tratată cu HCl, se degajă un amestec de silani cu aproximativ următoarea compoziție : SiH_4 40%, Si_2H_6 30%, Si_3H_8 15%, Si_4H_{10} 10%, hidruri superioare 5%. Forma generală a reacției este :

$$SiMg_2 + HCl \rightarrow Si_nH_{2n+2} + MgCl_2 \quad (5)$$

Reacția este exotermă. Autorii au arătat că randamentul de obținere a silanilor, raportînd siliciul din hidruri la siliciul total, este în jurul valorii de 20%. Această valoare se datorește hidrolizei acide, conform reacției :

$$SiMg_2 + 4HCl + 2H_2O \rightarrow 2MgCl_2 + Si(OH)_4 + 2H_2 \quad (6)$$

Pentru a înlătura efectul hidrolizei, unii cercetători au căutat să evite apa ca mediu de reacție. Johnson și Isenberg au tratat $SiMg_2$ cu NH_4Br în mediu de amoniac lichid, obținînd o îmbunătățire a randamentului la 50%. Clasen a patentat o metodă similară, care înlocuiește NH_4Br cu NH_4Cl, mai ieftină. Randamentul maxim de silani — 70% — a fost obținut de Feher și Tromm, care au tratat $SiMg_2$ cu clorură de hidrazoniu, în mediu de hidrazină anhidră. Recent, în scopul obți-

nerii siliciului foarte pur, Muraci [5] a studiat descompunerea $SiMg_2$ cu acizi dizolvați în medii anhidre, apa fiind înlocuită cu solvenți organici. Rezultate optime a dat soluția de 33% acid acetic glacial în alcool etilic : randamentul obținut a fost de 14%. Kabakami [6] prepară siliciu de înaltă puritate tot din silanii rezultați din tratarea $SiMg_2$ cu HCl. Siliciul obținut are sub 10^{-7} % impurități.

Siliciura de magneziu este un compus solid de culoare cenușiu-albăstruie, transparentă în lamele subțiri. Structura sa cristalină este de cub cu fețe centrate. Se topește la 1 085°C; densitatea este 2, iar duritatea este cuprinsă între fluorină și ortoză. $SiMg_2$ se disociază în hidrogen începînd de la 1 200°C. Apa o descompune lent, cu degajare de H_2. Cu acizi produce silani. În sistemul binar Si-Mg sînt cunoscuți doi compuși : $SiMg_2$ și Si_2Mg_3. Metodele de preparare pot fi grupate în două grupe principale :

a) Preparări în care Mg reduce o combinație de Si :

— metoda lui Lebeau și Bossuet, conform căreia, pentru a obține aliaje care să conțină pînă la 45% Si, se topește fluosilicat de sodiu cu Mg, în prezența NaCl ; pentru aliaje cu conținut superior se folosește un amestec de Mg, Si cristalin și K_2SiF_6 ;

— metoda lui Stock și Somiesky, care reduce SiO_2 cu Mg metalic în atmosferă de hidrogen.

b) Preparări prin reacția directă între elemente :

— Gire încălzește în vid un amestec fin pulverizat de Mg/Si în raport 20/6.

— Emeleus și Maddock obțin siliciura prin încălzirea Si cu Mg în exces timp de 24 ore, la 650°C, în curent cu hidrogen.

— Clasen folosește același procedeu, raportul Mg/Si fiind ~ 2 : 1, iar temperatura 500°C.

— Kabakami obține siliciura topind împreună cantități egale de Si și Mg.

— Muraci [5] a preparat-o introducînd siliciu bucăți în Mg topit și încălzit la 950°C. Topitura de magneziu este protejată de un fondant.

c) O metodă care nu se încadrează în nici una din cele două categorii menționate este cea experimentată de Andrieux și explicată de Brauer. Ea constă în electroliza topiturii de silicat de magneziu.

Proprietățile fizice și chimice ale silanilor [5, 7, 8, 9]

Silanii prezintă o serie omologă, asemănătoare seriei alcanilor formată de carbon. Formula acestei serii este $Si_n H_{2n+2}$. Numai cîțiva termeni au fost studiați și izolați. Tabela 1 cuprinde unele dintre proprietățile fizice ale silanilor.

Tabela 1

UNELE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SILANILOR

Denumirea	Formula	Starea de agreg. în cond. stand.	Temp. de topire, °C	Temp. de fierbere, °C
Monosilanul	SiH_4	gaz	— 185	— 111,8
Disilanul	Si_2H_6	gaz	— 132,5	— 14,5
Trisilanul	Si_3H_8	lichid	— 117,4	+ 53
Tetrasilanul	Si_4H_{10}	lichid	— 93,5	+ 109
Pentasilanul	Si_5H_{12}	lichid	1,5 mm la 0°C	
Hexasilanul	Si_6H_{14}	lichid	1 mm la 0°C	

Nu sînt solubili în apă. Se dizolvă în unii solvenți organici, cum sînt : alcoolul, benzenul, toluenul. Începînd de la 400°C se disociază în elementele constituente. Nu reacționează cu apa foarte pură ; apa care conține urme de alcalii îi descompune. Acizii nu au efect asupra lor ; în schimb, alcaliile îi descompun, formînd silicați și degajînd hidrogen :

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2 \quad (7)$$

Silanii sînt reducători extrem de puternici. Numai monosilanul pur nu se aprinde în aer ; ceilalți termeni se autoaprind. Caracterul reducător se manifestă și asupra unor soluții de săruri, ai căror cationi sînt reduși la valențe inferioare, la metal sau chiar la hidruri.

Purificarea silanilor

Atenția cercetătorilor s-a îndreptat îndeosebi asupra eliminării compușilor de bor, în cazul silanilor aceștia găsindu-se sub formă de borani : B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10} ; $B_{10}H_{14}$ este solid, iar B_5H_{11} instabil. Boranii pot forma borohidruri, conform reacției (4), fiind astfel îndepărtați din fluxul de gaze.

O altă posibilitate de îndepărtare a boranilor se bazează pe faptul că sînt mai sensibili la hidroliză decît silanii. Un brevet [9] recomandă în acest scop depozitarea timp de 24 ore a silanilor cu 0,1—1% vapori de apă. Alți autori [10] purifică gazele predisociindu-le la temperaturi mai joase, la care, alături de o parte din silani, se disociază majoritatea impurităților. În ceea ce privește purificarea fizică a gazelor, un alt brevet [9] propune purificarea silanului prin adsorbția B_2H_6, AsH_3 și PH_3 în două unități succesive, cu cărbune activ, prima operînd la —78°C, iar a doua la temperatura camerei. Pentru îndepărtarea ulterioară a vaporilor de apă, un brevet [6] folosește injectarea unui debit foarte redus de $SiCl_4$ în curentul de gaze, care hidrolizează imediat cu apa, dînd SiO_2. Silicea sub formă de aerosoli este reținută pe diatomit.

Disocierea silanilor

Descompunerea termică a silanilor poate urma două căi distincte : disocierea pe suprafață caldă, cu obținerea unui depozit de siliciu

metalic, şi disocierea în masă a gazului, care duce la formarea de siliciu, pulbere brună.

Suprafeţele calde sînt constituite, fie din tuburi de cuarţ ultrapur, [5, 6, 12] fie din tantal sub formă de fire [13], panglică [1, 13] sau folie [2]. Cuarţul este încălzit în cuptoare iar tantalul prin acţiunea curentului electric. Unii cercetători, lucrînd la temperaturi mai joase de 650°C, folosesc filamente din alte metale, cum sînt cuprul sau nicromul. Pentru obţinerea directă a monocristalelor se fac depuneri pe germeni de siliciu încălzit cu curenţi de înaltă frecvenţă [11, 14]. Disocierea în masă a silanilor se face prin descărcări fără electrozi, datorită unui cîmp de înaltă frecvenţă. Pe această cale poate fi obţinut siliciu extrem de pur. Metoda evită contaminarea de la o suprafaţă caldă; acest avantaj este însă relativ, ţinînd seamă de faptul că ulterior siliciul se topeşte totuşi. O combinaţie între cele două tipuri de metode este descompunerea în descărcări electrice între doi electrozi, siliciul format depunîndu-se pe cel mai rece.

Partea experimentală

A fost studiată obţinerea silanilor din $SiMg_2$ şi HCl.

Se folosesc: siliciu tehnic, magneziu pur şi acid clorhidric p.a. Metoda este economică, deoarece baza de materii prime pentru obţinerea siliciului tehnic şi magneziului poate fi asigurată de resursele interne; la nevoie siliciul şi magneziul se pot obţine şi din import.

Pregătirea şi purificarea substanţelor de lucru

Dintre substanţele care participă la obţinerea siliciului prin metoda experimentată — Mg, Si tehnic, HCl p.a., glicerină, hidrogen şi siliciură de magneziu — unele au fost purificate suplimentar.

Magneziul se prezintă sub formă de pulbere. Conţinutul de impurităţi este: Fe 10^{-2}—10^{-3} %, Si 10^{-2} %, Cu 10^{-3} %, Mn 10^{-2} —10^{-3} %. S-a lucrat cu metalul nepurificat, deoarece metoda permite şi utilizarea unui magneziu mai puţin pur.

Siliciul folosit a fost siliciu tehnic, în prealabil purificat prin leşiere în acizi — operaţie care, de fapt, nu este obligatorie.

Siliciul brut conţine următoarele impurităţi: Al 1%, Ca 1%, Cu 0,1—1%, Fe 0,1%, Ti 0,1%, Mn 10^{-2} %, Mg 10^{-2} %, Ni 10^{-2} %. După spălare, conţinutul de impurităţi a fost redus astfel: Al 10^{-2} %, Ca 10^{-4} %, Cu 10^{-3} %, Fe 10^{-3} %, Ti 10^{-3} %, Mg 10^{-3} %; Mn şi Ni nu au mai fost identificate. Deşi borul este prezent, concentraţia lui nu a putut fi determinată la spectrograf, liniile respective fiind mascate.

Acidul clorhidric a fost folosit ca atare, cu calitatea p.a. Conţinutul de impurităţi, conform analizei producătorului, este: reziduu la evaporare 5.10^{-4} %, sulfaţi 2.10^{-3} %. As 5.10^{-6} %, Fe 1.10^{-} %, metale grele 3.10^{-4} %, clor şi sulfiţi lipsă.

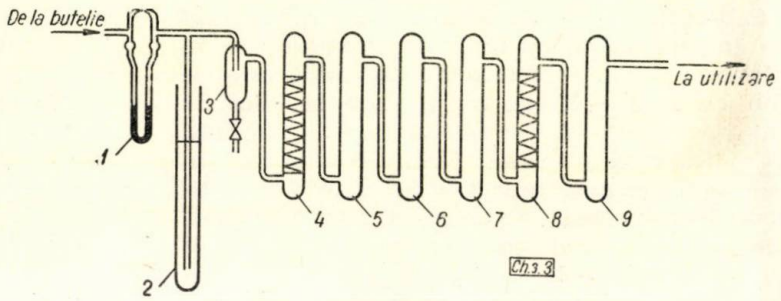


Fig. 1. Instalaţia pentru purificarea hidrogenului: *1* — flowmetru; *2* — supapă; *3* — vas de siguranţă; *4* — coloana cu azbest platinat; *5* — coloana cu $CaCl_2$; *6* — coloana cu silicagel; *7* — coloana cu P_2O_5; *8* — coloana cu CaH_2; *9* — coloana cu bile de sticlă unse.

Glicerina folosită este deshidratată şi bidistilată.

Hidrogenul este utilizat în principal ca gaz de purjare. De aceea, trebuie cu îngrijire purificat de oxigen. Aceasta se realizează în instalaţia din fig. 1.

Curentul de hidrogen — căruia i se măsoară debitul cu flowmetrul — intră în instalaţia de purificare printr-o supapă manostat cu apă *2*, apoi trece într-un vas de siguranţă *3* şi în prima coloană *4*, umplută cu azbest platinat — care, la 250°C, catalizează reacţia de formare a apei din H_2 şi O_2 prezent. Apa este reţinută în coloanele de uscare *5*, *6* şi *7*, în care se află $CaCl_2$, silicagel şi P_2O_5. Gazul trece apoi printr-o coloană cu CaH_2 încălzită la 350°C, care reţine fin oxigenul şi parţial azotul. Final, aerosolii sînt reţinuţi într-o coloană umplută cu bile de sticlă unse. Hidrogenul astfel purificat conţine 5 p.p.m. oxigen.

Siliciura de magneziu a fost obţinută conform celei mai simple dintre toate metodele indicate de literatură: reacţia la cald între elemente, în atmosferă protectoare de hidrogen. Cantităţile de reactanţi necesare pentru o şarjă sînt amestecate şi introduse într-un tub de cuarţ opac, cu pereţi groşi. La capetele tubului se pune cîte un dop de vată de cuarţ, pentru a evita antrenarea de pulbere. Tubul de cuarţ este astupat cu dopuri de cauciuc, prin care trec ştuţuri pentru admisia şi evacuarea hidrogenului. Tubul este purjat cu H_2 timp de 10 min, după care începe încălzirea. Şarja este încălzită la 650°C, timp de 10—15 min. După răcire, siliciura este evacuată din tub, mojarată şi cernută prin sita cu 10 000 ochiuri/cm².

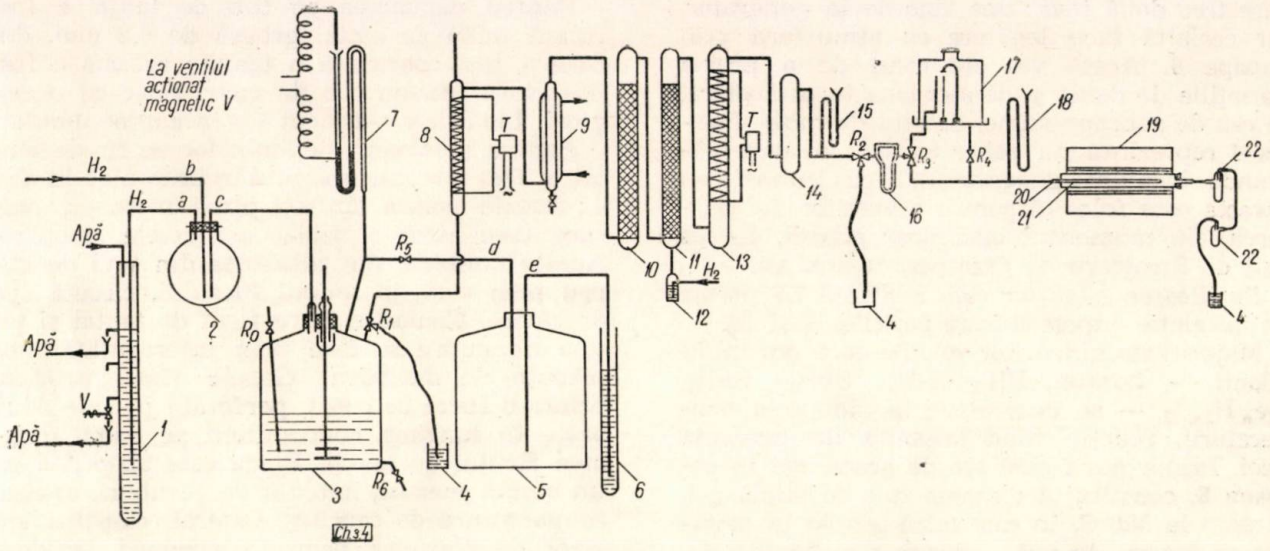


Fig. 2. Instalaţia pentru obţinerea siliciului din silani : *1* — manostat automat ; *2* — vas de alimentare ; *3* — genera tor de silani ; *4* — vas cu apă ; *5* — vas tampon ; *6* — supapă cu lichid ; *7* — manometru cu contact ; *8* — coloană încăl zită ; *9* — refrigerent ; *10* — coloană cu $CaCl_2$; *11* — coloană cu diatomită ; *12* — vas cu $SiCl_4$; *13* — coloană cu LiH ; *14* — coloană cu bile de sticlă unse ; *15* — manometru ; *16* — flowmetru ; *17* — aparat pentru disociere de fir de tan tal ; *18* — manometru ; *19* — cuptor ; *20* — tub de cuarţ pentru disociere ; *21* — tub de cuarţ pentru protecţie ; *22* — ci cloane ; *T* — relevator pentru temperatură ; *V* — ventil cu acţionare magnetică ; R_0–R_6 — robinete.

Instalaţia de obţinere a siliciului

Deşi procesul de obţinere a siliciului este perfect unitar, el trebuie studiat pe faze : generarea, purificarea şi disocierea silanilor.

Generarea silanilor. Aparatura de generare este înfăţişată în fig. 2, poziţiile *1*—*7*. Siliciura introdusă se găseşte sub forma unei suspensii în glicerină. Glicerina — inertă faţă de siliciură, silani şi soluţia de acid clorhidric şi solubilă în apă — permite, datorită viscozităţii ei, realizarea unei suspensii stabile, care poate fi introdusă în cantităţi oricît de mici. Cu ajutorul presiunii hidrogenului, suspensia de siliciură din vasul de alimentare *2* este pompată spre generatorul *3* prin ţeava *c*. Hidrogenul este introdus în *2* prin ţeava *b*, care ajunge pînă la fundul alimentatorului, agitînd în permanenţă suspensia. După ce trece prin suspensie, gazul trece prin ţeava *a* şi prin stratul de lichid din manostatul *1* şi iese în atmosferă. Debitul de alimentare poate fi reglat variind adîncimea de scufundare a ţevii *a*. Manostatul este constituit dintr-o ţeavă de sticlă prevăzută cu ştuţuri laterale, la două nivele diferite ; apa este introdusă continuu şi evacuată prin ştuţul superior, cel inferior fiind închis de ventilul cu acţionare magnetică *V*. Dacă în generator presiunea creşte, manometrul 7 — realizînd un contact electric — deschide ventilul *V* care, lăsînd să curgă apa, face să scadă nivelul lichidului din manostat. În felul acesta, alimentarea cu siliciură este întreruptă pînă cînd presiunea din generator revine la valoarea admisibilă.

Generatorul de silani este constituit dintr-un vas de polietilenă cu capacitatea de 40 l, reprezentat în figura 3. Acidul şi hidrogenul de purjare sînt introduse prin ştuţul 7. Ştuţul *8* face legătura cu manometrul şi vasul tampon. Ştuţul *4*, prevăzut cu un robinet cu trei căi, face legătura fie la instalaţie, fie în atmosferă. Prin ştuţul *6* se elimină acidul din vas. Generatorul este astupat cu un dop de cauciuc *3*, prin care trec dispozitivul de alimentare şi cel de agitare. Agitatorul este constituit dintr-o tijă de V2A şi o ţeavă rigidă de polietilenă, în care au fost montate două palete rabatabile din acelaşi material. La locul de îmbinare a tijei cu agitatorul este sudat un pahar de polietilenă în care se pune mercur pentru etanşarea agitării.

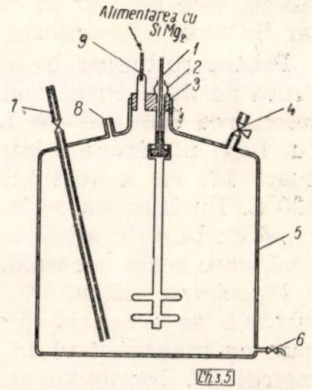


Fig. 3. Generator de silani : *1* — agitator cu palete rabatabile ; *2* — supapa de închidere cu Hg ; *3* — dop de cauciuc ; *4* — ştuţ pentru ieşirea gazelor ; *5* — vasul de reacţie ; *6* — ştuţ de golire ; *7* — ştuţ pentru alimentare cu acid şi pentru purjare ; *8* — ştuţ de legătură la manometru ; *9* — lanternă pentru observarea alimentării.

Aparatura de generare este completată de un vas tampon *5* (fig. 2), legat în derivaţie cu generatorul. Vasul tampon este constituit dintr-o butelie de polietilenă cu un capac, prin

care trec două țevi: una vine de la generator, iar cealaltă face legătura cu atmosfera prin supapa *6*. Acest vas are rolul de a prelua variațiile de debit și de a evacua în atmosferă, în caz de suprapresiune, excesul de gaze. Poziția *4* reprezintă un pahar cu apă, în care pătrunde legătura generatorului cu atmosfera; aceasta este folosită pentru a verifica fie purjarea, fie momentul cînd apar silanii, fie ca ștuț de furnizare de gaze pentru analiză.

Purificarea silanilor este realizată în partea de instalație cuprinsă între pozițiile *8* și *14*.

Majoritatea hidrurilor volatile care pot însoți silanii — borani, PH_3, AsH_3, SbH_3, SnH_4, Ge_nH_{2n+2} — se descompun la ridicarea temperaturii, reacția fiind înlesnită de prezența apei. Prima purificare are de aceea loc în coloana *8*, constituită dintr-un tub de sticlă gol, încălzit la 350°C, în care intră gazele în amestec cu vapori de apă, așa cum rezultă din generator.

După această purificare, silanii sînt răciți în refrigerentul *9*, unde condensează majoritatea vaporilor. Întrucît silanii și siliciul manifestă o deosebită afinitate pentru oxigen, ei se oxidează chiar cu vaporii de apă. Pentru îndepărtarea completă a acestora, gazele sînt uscate într-o coloană *10* cu $CaCl_2$; apoi, injectîndu-se un curent slab de $SiCl_4$, se reține fin apa, care, hidrolizînd tetraclorura, dă un aerosol de SiO_2. Acesta este reținut în coloana cu diatomită *11*, iar $SiCl_4$ se alimentează din vasul *12*.

Pentru reținerea boranilor a fost folosită hidrura de litiu. Procedeul a fost simplificat prin înlocuirea soluției de LiH în tetrahidrofuran cu LiH măcinată; introdusă în coloana de cuarț *13*, ea a fost încălzită din exterior la 120°C. Purificarea se încheie cu o coloană *14*, plină cu bile de sticlă unse cu unsoare de siliconi, care rețin aerosolii.

Disocierea silanilor. Înainte de disocierea efectivă se măsoară presiunea curentului de gaze cu manometrul *15* și debitul — cu flowmetrul *16*. Manometrul *15* determină căderea de presiune în coloanele de purificare detectînd eventualele înfundări ale acestora. Robinetele R_2 și R_1 permit scoaterea din instalație a unui curent de gaze pentru controlul purjării, pentru analiză sau pentru stabilirea momentului cînd silanii, străbătînd partea de purificare, ajung la disociere.

Descompunerea se efectuează între piesele *17—21*. Întrucît a fost urmărită depunerea pe tub de cuarț, tub de tantal și fir de tantal, a fost construită aparatura respectivă.

În cazul depunerii pe cuarț, pentru a fi protejat în timpul lucrului de o atmosferă inertă față de silani, menită să evite eventualele accidente, tubul pe care se face disocierea a fost amplasat coaxial în interiorul altui tub de cuarț — *20*, respectiv *21*. Încălzirea s-a făcut cu un cuptor cu bare de silită.

Pentru depunerea pe tub de tantal a fost rulată tablă de tantal groasă de 0,2 mm, din care a fost construită o țeavă; aceasta a fost introdusă într-un tub de cuarț opac cu pereți groși. Încălzirea s-a făcut tot în cuptor tubular.

Pentru efectuarea depunerilor pe fir de tantal a fost realizat aparatul reprezentat în fig. 4; acesta constă dintr-o placă metalică, prin care trec etanș și izolat contactele electrice. Aceste contacte sînt alcătuite din țevi de cupru prin care, în timpul lucrului, circulă apa de răcire. Contactul între firul de tantal și țevile de cupru se face prin intermediul unor plăcuțe de molibden. Gazele sînt introduse printr-o furcă de cuarț, perforată pe cele două brațe în lungime, concomitent pe toată lungimea firului de tantal. Placa este acoperită cu un clopot metalic, îmbinat cu șuruburi, etanșat cu garnitură de cauciuc. Lateral, clopotul are vizor de plexiglas, prins în șuruburi, iar deasupra o supapă de explozie constituită dintr-o placă de plexiglas lipită cu piceină de o flanșă.

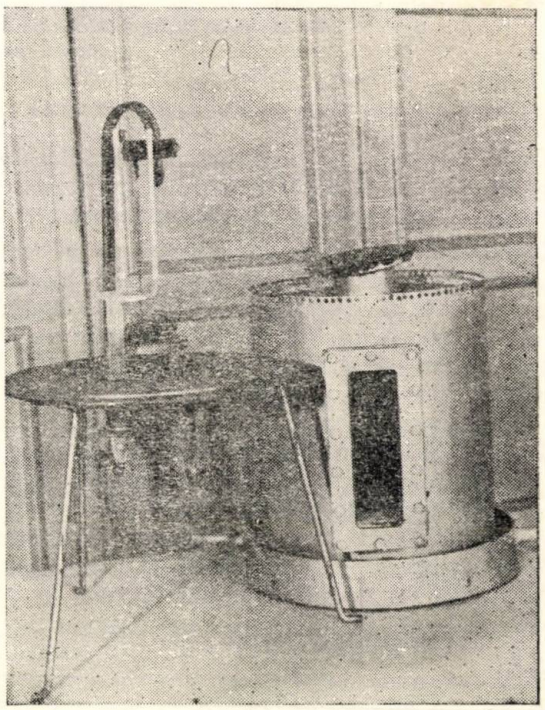


Fig. 4. Aparat de descompunere pe fir de tantal.

Clopotul este răcit cu apă. După cum se vede din fig. 2, în cazul vreunei defecțiuni, cu ajutorul robinetelor R_3 și R_4 clopotul poate fi izolat din circuitul de gaze, lăsînd gazele să circule direct la cuptor.

Indicînd creșterea presiunii, manometrul *18* are rolul de a detecta obturarea tubului de cuarț, datorită depunerii.

Pentru reținerea pulberii de siliciu amorfe formate la extremitatea instalației au fost montate două cicloane cu diametre descrescătoare. Gazele sînt scoase în atmosferă după ce trec

printr-un strat de lichid (apă sau glicerină), care are rolul de supapă de întoarcere.

Tratamentul depozitului de siliciu. Prin răcire, siliciul sparge tubul pe care s-a depus; bucăţile de cuarţ cu siliciu se pun într-un pahar de polietilenă cu acid fluorhidric ultrapur, care dizolvă cuarţul. După 2—3 zile, bucăţile de siliciu rămase sînt spălate cu multă apă deionizată şi fierte în vase de cuarţ cu apă deionizată. Apoi sînt uscate la etuvă. În cazul depunerii pe tub de tantal, acesta — împreună cu tubul de siliciu — se scoate din tubul de cuarţ; tantalul cu siliciul depus se dizolvă în acid fluorhidric. Operaţiile ulterioare sînt cele descrise.

*

Generarea silanilor. Reacţia dintre $SiMg_2$ şi HCl conduce la apariţia unui amestec de silani — fenomen evidenţiat atît vizual — gazele se autoaprind la aer — cît şi prin analiza cromatografică a gazelor, care a indicat SiH_4 — 2,1%, Si_2H_6 — 1,7%, Si_3H_8 — 1,3%, restul fiind hidrogen.

S-a observat că reacţia dintre siliciură şi acid nu este instantanee : chiar după întreruperea alimentării timp de 2—4 ore, acidul din generator mai producea silani. Din acidul evacuat decantează un şlam cenuşiu, constituit din gel de hidroxid de siliciu, în care apare şi o suspensie cenuşie, probabil siliciură nereacţionată.

Purificarea silanilor. În această fază nu a fost încă studiată eficacitatea fiecărui mijloc experimentat în parte; puritatea finală a siliciului obţinut este un rezultat global. S-a observat că în interiorul refrigerentului *9* se produc depuneri albe constituite din SiO_2 ; aceasta a dus la concluzia că, dacă silanii se descompun parţial prin hidroliză, boranii se descompun în mult mai mare măsură.

Descompunerea silanilor. Încercările efectuate au folosit în special depunerea pe tub de cuarţ, care permitea determinarea cu mijloace simple, atît a eficacităţii metodei (puritate, randament), cît şi a desfăşurării procesului de lucru în general. Aspectul produsului disociat pe tuburi de cuarţ diferă în funcţie de temperatura şi de viteza gazelor. La temperaturi peste 1 000°C depozitul are un aspect metalic, lucios în spărtură, pe cînd la temperaturi mai joase se obţine un produs de culoare cenuşie, cu aspectul unei pulberi sinterizate.

Datorită disocierii în masă a silanilor, în afară de depozitul de siliciu se mai produce şi o pulbere brună, antrenată de curentul de gaze. Siliciul pulbere brună se formează din moleculele de gaze care s-au disociat fără a atinge pereţii. Deoarece acest produs este nedorit, apare concluzia că depunerile trebuie să se facă fie în tuburi cu diametru mic — care prezintă dezavantajul unei obturări mai repezi — fie cu asemenea viteze de circulaţie, încît cea mai mare parte a gazului să vină în contact cu peretele prin creşterea turbulenţei. În tuburi cu ϕ 30 mm au fost obţinute cantităţi mai mari de pulberi —~ 10% faţă de siliciul metalic — pe cînd în tuburi cu ϕ 12 mm, doar 1—2%. A fost studiată influenţa temperaturii de disociere, aceasta variind din 100 în 100°, între 700 şi 1 100°C. Siliciul obţinut pînă la 1 000°C are aspectul pulberii sinterizate descrise; peste 1 000°C este metalic. Randamentele disocierilor au fost neregulate, între 10 şi 22% ; ele sînt desigur un rezultat al disocierii siliciurii şi nu al descompunerii termice a silanilor, care este completă. În ceea ce priveşte randamentul general al metodei, cifrele se situează pe o medie de 20%. Chiar şi în cazul acestui randament, siliciul este destul de ieftin şi de bună calitate.

Cu privire la calitatea siliciului, acesta este spectral pur. Cu rare excepţii, cînd a fost determinat Ca şi Cu în concentraţii de ordinul 10^{-4}—10^{-5} %, analiza spectrală nu a identificat niciun element străin pînă la limita de sensibilitate a acestei metode, adică în jurul valorii de 10^{-4} % pentru majoritatea elementelor şi 5.10^{-3} pentru bor. Pentru determinarea microcantităţilor de bor a fost pusă la punct o metodă de analiză chimică cu sensibilitatea de 10^{-9}% B. Probe de siliciu analizate prin această metodă au arătat un conţinut de bor de circa 10^{-7} %.

A fost efectuată şi o încercare de disociere pe tub de tantal. Siliciul produs are un aspect net metalic. Analiza spectrală arată ca impuritate majoră tantalul. Nu s-a insistat asupra acestei metode, deoarece consumul de tantal raportat la siliciu este mult mai mare decît în cazul depunerii pe fir, scumpind mult produsul.

Au fost realizate şi două experienţe orientative, de disociere a silanilor pe fir de tantal încălzit electric. Disocierea s-a făcut la 900 şi 1 000°C. În primul caz a fost obţinut un depozit cu aspect dendritic negricios, totuşi de natură cristalină, care se desprinde uşor de pe fir. În al doilea caz, depozitul a fost mai compact, de culoare cenuşie închisă.

Concluzii

Din analiza datelor cuprinse în literatura de specialitate şi a rezultatelor experimentale se poate conchide :

1. Obţinerea siliciului din silani este avantajoasă, deoarece aceştia, datorită stării lor de agregare, pot fi purificaţi printr-o tehnologie simplă ; aceasta implică şi o instalaţie simplă şi unitară, care poate fi automatizată şi adaptată la proces continuu.

2. Producerea silanilor prin descompunerea $SiMg_2$ cu acizi este rentabilă, deoarece utilizează substanţe ieftine, uşor accesibile, nedeficitare ; siliciul obţinut are un preţ scăzut.

3. Obținerea silanilor din $SiMg_2$ și HCl în condițiile realizării unui flux tehnologic adecvat și a unei tehnologii îngrijite nu prezintă periculozitate deosebită.

4. Siliciul obținut pe această cale este spectral pur, avînd un conținut de bor de circa 10^{-7} %.

5. Rezultatele actuale în ceea ce privește randamentul și puritatea nu sînt limitative, fiind pasibile de ameliorare.

BIBLIOGRAFIE

1. Kleşcevnikova, ş.a., Jurn. Tehn. Fiz., 1959, nr. 27, p. 1645.
2. Pokrovski, ş.a., Fiz. Tverdovo Tela, 1959, nr. 1, p. 999.
3. Nicolau, Mozes, Grigorovici, Rev. Chim., 1960, vol. *11*, nr. 8, p. 468.
4. Stock, Boron and Silicon Hydrides, Cornell University Press, vol. *12*, 1933.
5. Muraci, Izv. Uceb. Viss. Zaved., 1959, nr.1, p. 99.
6. Kabakami, Brev. Jap. 5508/1.IX.1956.
7. Pascal, Traité de Chimie minerale, tome *V*, Masson, Paris, 1932.
8. Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry vol. *X*. Longmans, Londra, 1952.
9. Kirk—Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. *XII*, Interscience, New York, 1954.
10. Bell Telephone Manufg. Co — Brev. Belg. 571148/12.III.1959 ; Bell Telephone Manufg. Co. — Brev. Belg. 565604/12.IX.1958.
11. International Standard Electric Corp., Brev. Fr. ad. 70026/2.II.1959.
12. Alikberaev, Jurn. Neorg. Him., 1960, 5, p. 514.
13. Roman, Mozes, Nicolau, Grigorovici, Siliciul spectral pur, Rap. tehn. ICET., probl. A. 15 C-da. 17419.
14. Gubanov, Kovîrzin, ş.a., Brev. U.R.S.S. 116849/19.I.1959.

Cz. 962/61

FABRICAREA ALIAJULUI ALUMINIU-SILICIU PE CALE ELECTROTERMICĂ DIN CAOLIN INDIGEN

Ing. A. Antonescu și ing. M. Fruchter

În industria metalurgică, caolinul este utilizat uneori pentru proprietățile lui refractare. Dat fiind conținutul destul de ridicat de aluminiu, caolinul poate fi privit și ca materie primă pentru extragerea acestui metal. Dintre procedeele cunoscute pentru valorificarea conținutului metalic face parte și reducerea electrotermică, în scopul obținerii aliajului de aluminiu-siliciu ; acesta poate fi utilizat direct în forma în care rezultă de la topire, în oțelării ca dezoxidant sau după o rafinare și o corectare a compoziției, cînd se obține siluminul. În ultimul timp se fac încercări pentru separarea din acest aliaj a aluminiului pur.

Este deci interesantă experimentarea valorificării pe această cale a unor caolinuri indigene, în scopul lărgirii bazei de materii prime pentru producerea aluminiului.

Rezultatele lucrărilor experimentale permit trecerea la fază semi-industrială productivă.

Considerații teoretice privind reducerea silicaților de aluminiu cu carbon

Mulți cercetători, printre care Moissan, Askenazi, Lebedeff au făcut încercări de reducere directă a oxidului de aluminiu cu cărbune în arcul cuptoarelor electrice ; ei nu au obținut însă nici un rezultat.

Odată cu dezvoltarea termodinamicii chimice, au fost elucidate și cauzele imposibilității obținerii aluminiului curat prin reducerea oxidului de aluminiu cu cărbune. Aceste cauze se explică prin :

— Marea stabilitate chimică a oxidului de aluminiu.

— Tensiunea ridicată a vaporilor de aluminiu și de carbură de aluminiu, în condițiile de temperatură ale reducerii în cuptorul electric (141 mm col Hg, respectiv 135 mm col Hg).

— Tendința aluminiului de a se carbura.

— Solubilitatea reciprocă a aluminiului, aluminei și a carburii de aluminiu, la temperatura reducerii.

Aceste dificultăți pot fi eliminate prin adaos de Si, Fe sau Cu, care au proprietatea de a forma cu aluminiul aliaje, fără a dizolva combinațiile nemetalice ale acestuia (carbura și oxidul de aluminiu) ; acest procedeu permite obținerea unui aliaj de aluminiu lipsit de carburi și oxizi.

Un alt avantaj al adaosului de siliciu sub formă de SiO_2 sau silicați de aluminiu îl constituie și faptul că, spre deosebire de oxidul de aluminiu, silicea descompune carbura de aluminiu.

Siliciul avînd un punct de fierbere ridicat (2 630°C), tensiunea parțială a vaporilor de aluminiu din soluția Al-Si scade la temperatura la care are loc reducerea, micșorînd astfel într-o oarecare măsură pierderile de aluminiu prin volatilizarea și carburarea vaporilor de aluminiu. De asemenea, se știe din metalurgie că reducerea unui element greu reductibil (aluminiu) este ușurată de prezența unor elemente ușor reductibile (Si, Fe, Cu).

Rezultă deci că reducerea aluminei este cu atît mai ușurată, cu cît este mai ridicat conținutul de siliciu (mai ușor reductibil) în șarjă.

Limita superioară a conținutului de aluminiu în aliaj este de 72%, conform ecuației:

$$2Al_4C_3 + 3SiO_2 \longrightarrow 8Al + 3Si + 6CO.$$

Dacă s-ar tinde spre un conținut mai ridicat în aluminiu, o parte din carbura de aluminiu formată se va dizolva în aluminiu, necesitînd silice pentru a o descompune. Aceasta înseamnă că șarja nu va putea conține mai puțin de 30,5% SiO_2 (la totalul de $Al_2O_3 + SiO_2$ = 100), sau că raportul între $[SiO_2] : [Al_2O_3]$ nu va putea fi mai mic de 0,44. La un conținut mai ridicat de SiO_2 în șarjă, apariția carburii de aluminiu va fi împiedicată chiar la un oarecare exces de carbon în șarjă, deoarece formează combinația cea mai stabilă, carbura de siliciu. Dacă însă excesul de carbon este mare, conținutul de carbură de siliciu va crește mult, în dauna siliciului; aceasta va duce la îmbogățirea în aluminiu a aliajului și va favoriza apariția carburii de aluminiu.

În privința reducerii celuilalt component al șarjei — silicea — s-au constatat următoarele:

Conform datelor teoriei echilibrului termodinamic, silicea trebuie să se reducă sub acțiunea carbonului solid la ~ 1 527°C, temperatură inferioară temperaturii de fuziune a cuarțului pur (1 713°C). Reducerea silicei se face deci în stare solidă; rezultă că șarja trebuie să fie astfel constituită, încît să existe un contact optim cu reductorul solid, la suprafața de contact fiind asigurată presiunea parțială maximă a vaporilor de silice. Dat fiind că la temperatura de 1 527°C cuartul reprezintă o formă metastabilă — forma stabilă fiind cristobalitul — silicea trebuie să fie cît mai pură, deoarece impuritățile catalizează formarea cristobalitului, care are o tensiune de vapori mult mai mică.

După Kamenţev, Fe_2O_3 favorizează formarea CSi; o cantitate mai ridicată de Fe_2O_3 în șarjă scade însă simțitor conținutul de carbură de siliciu în produsul finit.

În privința cineticii reacției de reducere, trebuie urmărite condițiile în care viteza reacției este maximă. În acest scop, se mărește fie tensiunea parțială a vaporilor de silice, fie capacitatea reactivă a cărbunelui. Pentru mărirea vitezei reacției este necesară mărirea suprafeței de contact, prin reducerea dimensiunilor particulelor care reacționează. Pentru asigurarea contactului intim între cărbune și materia primă și pentru evitarea pierderilor mecanice prin antrenare, materialul trebuie brichetat sau peletizat.

În ceea ce privește calitatea reducătorului, s-a constatat că grafitul are cea mai mare capacitate de adeziune la silice; în schimb, mangalul prezintă avantajul unui volum specific relativ mare, care permite realizarea unui contact mai bun cu materia primă, fiecare particulă de materie primă fiind complet înconjurată de particulele de mangal.

Atît reducătorul cît și caolinul trebuie să aibă însă o anumită granulație. Dimensiunea caolinului poate fi calculată exact, pornind de la dimensiunea optimă a mangalului. Astfel, dimensiunii de 0,3 mm a mangalului îi corespunde 0,5 mm pentru caolin.

Termodinamica proceselor de reducere a oxidului de aluminiu și a bioxidului de siliciu cu carbon

În procesul reducerii caolinului cu cărbune intervin o serie de reacții secundare care complică procesul reducerii. Astfel sînt procesele metalotermice între Al, Si și oxizii altor metale (ca TiO_2, Fe_2O_3, CaO) și combinațiile de înaltă temperatură (carburi, azoturi, carboazoturi, siliciuri, oxizi inferiori, produse în stare gazoasă etc.). Din aceste cauze, calculele termodinamice ale procesului studiat pot da numai rezultate aproximative.

Temperatura reducerii aluminei cu carbon se calculează din variația energiei libere a reacției de reducere, care se obține ca diferență a variațiilor energiilor libere de formare a CO din C și O_2 și a Al_2O_3 din Al și O_2, calculate pentru un mol. O_2. Astfel, reacției $4/3\ Al + O_2 = 2/3\ Al_2O_3$ îi corespunde o variație a energiei libere $\Delta F_1 = -261\,310 + 40{,}73\ T$. Reacției $2C + O_2 = 2CO$ îi corespunde o variație a energiei libere $\Delta F_2 = -53\,400 - 41{,}90\ T$. Variația energiei libere a reacției $2/3\ Al_2O_3 + 2C = 4/3\ Al + 2\ CO$ va fi $\Delta F = \Delta F_2 - \Delta F_1 = 207\,910 - 90{,}63\ T$.

La echilibru, variația energiei libere în funcție de temperatură va fi egală cu zero. Acestei stări îi corespunde o temperatură de 2 300°K; deci, la această temperatură, reacția de reducere a aluminei cu carbon decurge în sensul dorit, adică în sensul formării aluminiului metalic.

În afară de reacția indicată, mai sînt posibile și alte reacții. În tabela 1 sînt arătate aceste

Tabela 1

	Reacția	ΔF	Temperatura de echilibru, °C
I	$2/3\ Al_2O_3 + 2C = 4/3\ Al + 2CO$	$207\,910 - 90{,}63\ T$	2 021
II	$2/3\ Al_2O_3 + 3C = 1/3\ Al_4C_3 + 2CO$	$188\,693 - 84{,}01\ T$	1 973
III	$4\ Al + 3C = Al_4C_3$	$-57\,650 + 19{,}89\ T$	2 625
IV	$2/3\ Al_4C_3 + 2/3\ Al_2O_3 = 4\ Al + 2CO$	$246\,344 - 103{,}89\ T$	2 108
V	$4Al + 2CO = 2/3\ Al_2O_3 + 2/3\ Al_4C_3$	$-246\,476 + 103{,}89\ T$	2 100

reacții împreună cu formulele de calcul al energiilor libere respective și temperaturile de echilibru corespunzătoare la $\Delta F = 0$.

În ceea ce privește cinetica reacțiilor, cercetările experimentale au arătat că viteza de reducere a aluminei la metal este mai mare decît viteza de formare a carburii de aluminiu. Reacția II va predomina în zonele mai reci ale cuptorului, deoarece pentru un mol CO este necesară mai puțină căldură decît în reacția I; reacția III este puțin probabilă; ea se va produce totuși pe vetrele de cărbune puternic supraîncălzite. Reacția IV este posibilă la temperaturi de peste 2 100°C, însă și în aceste condiții cursul ei este împiedicat de solubilitatea reciprocă a produselor inițiale și finale.

În privința reacției V, tensiunea relativ mare a vaporilor de aluminiu și CO la temperatura de reducere duce la îndepărtarea simultană a vaporilor de aluminiu și CO în zone mai reci ale cuptorului, unde intră ușor în reacție cu formare de carbură și de alumină.

Concluziile care reies din studiul termodinamic și din constatările cu privire la cinetica procesului de reducere a aluminei cu cărbune sînt:

1. Șarja trebuie încălzită brusc pînă la temperatura de ~ 2 100°C, pentru a împiedica formarea carburii de aluminiu și a favoriza formarea metalului.

2. Metalul și CO trebuie îndepărtate cît mai repede posibil din zona de reacție și din cuptor, pentru a evita carburarea metalului prin reacția dintre CO și Al.

Reacțiile posibile de reducere a silicei în siliciu sînt redate în tabela 2 împreună cu variațiile respective ale energiilor libere cu temperaturile de echilibru respective.

Tabela 2

	Reacția	ΔF	Temperatura de echilibru, °C
VI	$SiO_{2s} + 2C = Si + 2CO$	151 065 — 83,73 T	1 541
VII	$SiO_{2s} + 3C = SiC + 2CO$	116 300 — 76,95 T	1 225
VIII	$SiO_{2s} + 2SiO = 3Si + 2CO$	230 870 — 106,63 T	1 967
IX	$SiO_{2l} + C = SiO + CO$	144 050 — 69,36 T	1 803
X	$2SiO_{2l} + SiC = 3SiO + CO$	315 850 — 131,13 T	1 747
XI	$SiO_{2l} + Si_l = 2SiO_g$	133 400 — 53,25 T	2 230
XII	$SiO_{2l} + Si_s = 2SiO_g$	50 950 — 35,66 T	1 802
XIII	$SiO_g + C = Si_g + CO$	10 650 — 16,09 T	1 652

Din tabelă rezultă că, în condițiile de reducere a oxidului de aluminiu (~ 2 100°C) sînt posibile toate reacțiile indicate. La reducerea simultană a Al_2O_3 și a SiO_2, înainte de începerea reducerii aluminei, în sistem există produși de reducere ai silicei (Si, SiO, SiC).

În ceea ce privește reacția dintre compușii aluminiului și ai siliciului, calculele termodinamice arată că sînt posibile reacțiile sintetizate în tabela 3.

Tabela 3

	Reacția	ΔF	Temperatura de echilibru, °C
XIV	$2/3\ Al_4C_3 + SiO_2 = 1\ 3\ Al + Si + 2\ CO$	200 504 — 102,89 T	1 790
XV	$C_3Al_4 + 3\ Si = 3\ SiC + 4\ Al$		
XVI	$2\ Al_2O_3 + 3\ Si = 3\ SiO_2 + 4\ Al$		
	Nu este posibilă din punct de vedere termodinamic reacția dintre alumină și carbura de siliciu, la 2 300°K.		
XVII	$2/3\ Al_2O_3 + 2\ SiC = 4/3\ Al + 2\ Si + 2CO$	284 710 — 107,63 T	2 780

Fazele reducerii caolinului pînă la aliajul Al-Si pot fi reprezentate astfel:

1. Între 450—550°C are loc pierderea apei de constituție și formarea metacaolinitului:

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \rightarrow 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 + 2H_2O.$$

2. La 550°C se descompune molecula de metacaolinit:

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \rightarrow 2SiO_2 + Al_2O_3.$$

3. La 950°C se formează din nou metacaolinitul, conform reacției:

$$2SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow 2SiO_2 \cdot Al_2O_3.$$

4. Peste 1 150°C se formează mulit, conform reacției:

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2.$$

5. SiO_2 liber, separat din caolin, reacționează cu carbonul și formează SiC, iar în zonele mai fierbinți ale cuptorului, Si și SiO.

6. Si, SiO și SiC vor reacționa cu Al_2O_3, iar în zonele suficient de încălzite va apare Al_2O.

7. Al_2O și SiO, reacționînd în continuare cu C, Si și carburile din zonele respective ale cuptorului, se vor reduce la metal și vor forma aliajul Al-Si.

Trebuie evitată trecerea materialelor inițiale în stare lichidă prin topire, care poate provoca grave deranjamente, printre care:

— suprafața de contact cu carbonul se micșorează, viteza reacției se reduce și se formează carburi;

— metalul format se separă foarte greu de zgura lichidă și vîscoasă;

— Al_2O_3 în fază lichidă se reduce mult mai greu decît SiO_2 și, în consecință, aliajul va fi mult mai sărac în aluminiu;

— cuptorul se umple cu mase vîscoase greu fuzibile, iar degajarea normală a gazelor va fi mult îngreuiată;

— se micșorează tensiunea de disociere a oxizilor și, ca urmare, reacția de reducere va fi deplasată spre temperaturi și mai înalte.

În concluzie, pentru o bună funcționare a cuptorului, trebuie îndeplinite următoarele cerințe:

— viteză de încălzire mare, deci putere specifică mare a cuptorului;
— materii prime cît mai pure;
— reducerea în fază solidă și gazoasă și nu lichidă;
— asigurarea evacuării aliajului format și a eliminării gazelor din zona de reacție, imediat după formare;
— dozarea corespunzătoare a șarjei și granulația potrivită a materialului.

Rezultatele experimentale

A fost urmărită determinarea următorilor factori de ordin constructiv, tehnologic și economic:

a) Factori de *ordin constructiv:*
1. Construcția și dimensionarea optimă a cuptorului.
b) Factori de *ordin tehnologic:*
2. Determinarea compoziției optime a șarjei pentru cuptorul dat.
3. Determinarea tensiunii optime și a intensității optime a curentului electric.
4. Modul de punere în funcțiune și funcționarea cuptorului electric.
5. Elaborarea siluminului din aliajul silico-aluminiu.
6. Controlul analitic al produselor obținute.
c) Factori de *ordin economic:*
7. Consumuri specifice de materii prime și utilități.
8. Randamente de extracție.
9. Calitatea produselor.

1. *Construcția și dimensionarea cuptorului electric.* Cuptorul proiectat pentru experimentări este prezentat în figura 1. Transformatorul cu care s-a lucrat este pentru curent monofazic cu 380 V tensiune în primar, cu posibilități de reglare a tensiunii din secundar între 10 și 70 V, din 10 în 10 V. Intensitatea maximă de regim este de 1 600 A la tensiunea optimă de 35—40 V; puterea transformatorului este de ~ 60 kW; cuva cuptorului a fost dimensionată pentru această putere, avîndu-se în vedere caracteristicile indicate de literatura de specialitate pentru cuptoarele electrice cu arc, care servesc la elaborarea aliajului silico-aluminiu. Aceste caracteristici sînt:

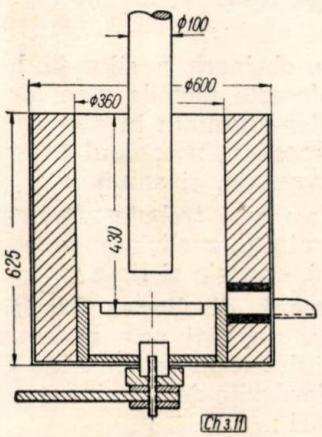


Fig. 1. Cuptor electric de 60 kW pentru obținerea aliajului silico-aluminiu din caolin.

— puterea specifică mare pe unitatea de volum util (350 kW/m³);
— puterea specifică pe unitatea de secțiune a cuptorului 4,5—5,5 kW/dm²;
— productivitatea specifică 1 000 kg/m²/24 h;
— densitatea de curent 4—6 A/cm² (media geometrică a suprafeței electrozilor).

Pentru o putere totală de ~ 60 kW și o putere specifică de 5,5 kW/dm², secțiunea utilă corespunzătoare este de 10,8 dm², iar diametrul de 360 mm.

Volumul cuvei se calculează din energia consumată în perioada dintre două scurgeri — perioadă considerată de 1,5 ore — și din consumul specific teoretic de energie electrică, considerat la 13 kWh/kg aliaj. Producția teoretică între două scurgeri este de 6,8 kg aliaj, iar consumul — de 22,5 kg pelete, care ocupă 25 dm³. Volumul ocupat de aliajul format în 1,5 ore reprezintă 2,5 dm³, iar volumul ocupat de electrodul cu diametrul = 100 mm este de ~ 3 dm³. Rezultă un volum de lucru de 30,5 dm³. În practică, acest volum se majorează de obicei cu 50%. Volumul total al cuvei este deci 46 dm³; înălțimea — 43 cm.

Durata de stagnare a materialului în cuptor a fost de 1,5 ore × 1,5 = 2,25 ore, în care 1,5 reprezintă majorarea cu 50% a volumului cuvei cuptorului.

Electrodul de fund a fost confecționat dintr-un bloc cilindric de cărbune grafitat, cu diametrul de 300 mm; diametrul electrodului superior este de 100 mm. Densitatea de curent pe electrodul de fund a fost de 2.27 A/cm², iar pe electrodul superior a fost de 20,4 A/cm². Densitatea medie de curent a fost de 6,85 A/cm². Productivitatea reală a cuptorului a fost de 2,5—3 kg/h aliaj (adică 55—65% din cantitatea teoretică), ceea ce revine la o productivitate specifică de 2,75×(1/0,07)×24 = 940 kg/m² × 24 ore.

Încercări de topire au fost efectuate și cu alte dimensiuni ale electrozilor și ale cuptorului: electrozi cu diametre de 125 și 180 mm și cuptor cu diametrul interior de 200 mm; cele mai bune rezultate în funcționarea normală a cuptorului au fost obținute însă cu dimensiunile indicate în fig. 1.

2. *Determinarea compoziției optime a șarjei pentru cuptorul dat.* Materiile prime utilizate au avut următorul conținut:

Caolin spălat:

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	CaO %	MgO %	Na_2O %	K_2O %	P.C. %	Umiditate %
52,61	33,67	1,32	0,55	2,52	0,7	urme	0,4	0,62	11,11

Mangalul de bocșă:

Cenușă %	C_{fix} %	S %	Umiditate %	Volatile %
5,35	79,63	0,06	5,02	15,04

Cenuşa mangalului conţine :

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MnO %	MgO %	CaO %
44,53	10,91	7,40	0,41	6,32	21,61

La calculul şarjei s-a ţinut seamă de umiditatea caolinului şi mangalului, precum şi de cantitatea şi compoziţia cenuşii mangalului.

Au fost elaborate şarje cu 1, 5 şi 10% cărbune în exces faţă de cantitatea teoretic necesară pentru reducerea oxizilor în cuptor de 60 kW ; cea mai bună s-a dovedit a fi şarja cu 1% exces de cărbune. Topirile executate cu aceste şarje au decurs fără formare de zgură, iar metalul format conţinea minimum de carburi.

Pregătirea şarjei comportă următoarele faze de lucru : uscarea, măcinarea, cernerea, dozarea caolinului şi a mangalului, amestecarea caolinului cu mangalul, adăugarea de 30% apă ca liant, peletizarea amestecului, clasarea şi uscarea peletelor.

3. *Determinarea tensiunii optime şi a intensităţii optime a curentului electric.* Au fost efectuate încercări de topire la 30, 40 şi 50 V, intensitatea variind între 1 200—1 600 A. La 30 V şi 1 200 A, energia electrică furnizată a fost insuficientă pentru asigurarea unei bune funcţionări a cuptorului, fără depuneri de zguri carburoase. Topirile efectuate la 30 V şi 1 600 A permit o bună concentrare a căldurii într-o zonă redusă a cuptorului, între electrozi, însă productivitatea cuptorului este prea mică (~ 1,3 kg/h aliaj). Cuptorul funcţionează normal şi liniştit, însă materialul avansează foarte încet. La 40 V şi 1 200 A cuptorul funcţionează normal, fără depuneri de zguri carburoase, şi atinge productivitatea de ~ 2 kg/h aliaj.

Cuptorul lucrează foarte bine la 40 V şi 1 600 A, productivitatea atingînd 3 kg/h aliaj. În aceste condiţii, materialul coboară singur. Cuptorul funcţionează liniştit, fără producere de zgură.

La 50 V, cuptorul începe să funcţioneze inconstant, intensitatea oscilează, arcul este prea mare şi nu se localizează într-un singur punct. Cele mai bune rezultate au fost realizate la 40 V şi 1600 A.

4. *Punerea în funcţiune şi funcţionarea cuptorului electric.* Cuptorul a fost pornit la 30 V, deoarece la 40 V arcul nu a putut fi stabilizat la pornire, fie că intensitatea a crescut inadmisibil, fie că arcul s-a întrerupt. Pe lîngă avantajul unei porniri lente, cu arc stabilizat, pornirea la 30 V prezintă avantajul concentrării căldurii la fundul cuptorului. După stabilizarea arcului la ~ 1 200 A, cuptorul a fost încărcat pînă la refuz cu pelete (~ 35 kg pelete) ; electrodul a fost menţinut la 2—3 cm de electrodul de fund, timp de ~ 2 ore, apoi s-a trecut la 40 V şi 1 600 A, ridicîndu-se electrodul la ~ 6—8 cm de electrodul de fund. Cantitatea de şarjă care coboară odată cu reducerea peletelor se completează cu alte pelete, nivelul şarjei fiind menţinut pînă la gura cuptorului. Evacuarea materialului se face la 1,5—2 ore.

O bună funcţionare a cuptorului se caracterizează prin :

— funcţionarea cuptorului fără producere de zgură ;

— fluiditatea şi puritatea aliajului rezultat (maximum 5% carburi) ;

— menţinerea electrodului de fund fără depuneri de zguri carburoase ;

— funcţionarea liniştită a cuptorului cu intensitatea constantă a curentului electric ;

— alimentarea cuptorului la intervale egale (20 min) ;

— productivitatea constantă a cuptorului.

5. *Obţinerea siluminului din silico-aluminiu.* Procedeul folosit pentru producerea siluminului din silico-aluminiu a constat în turnarea directă a aliajului silico-aluminiu din cuptor într-o cantitate corespunzătoare de aluminiu, sub un strat protector de flux, format din două părţi clorură de sodiu şi o parte criolit. A fost realizat astfel un supraeutectic cu ~ 13% Si, care apoi poate fi uşor corectat la compoziţia dorită de către beneficiar.

Temperatura băii de aluminiu trebuie să fie de 700—750°C. După scurgerea silico-aluminiului în baia de aluminiu topit, se amestecă lent cu o bară de grafit. Dacă rafinarea cu flux se dovedeşte insuficientă, se poate realiza o rafinare mai bună prin insuflare de clor în baia de silumin topit. După rafinare, siluminul se toarnă în lingouri.

Procedeul uzual de obţinere a siluminului din silico-aluminiu foloseşte metoda dizolvării bucăţilor solide de silico-aluminiu în aluminiu topit. Faţă de acest procedeu, procedeul folosit prezintă o serie de avantaje, şi anume :

— silico-aluminiul nu mai trebuie sfărîmat înaintea alierii cu aluminiul, realizîndu-se deci economie de manoperă, energie şi timp ;

— nemaifiind necesară dizolvarea bucăţilor de silico-aluminiu, nu mai este necesară nici încălzirea aluminiului topit la 900—950°C, temperatură la care pierderile de aluminiu prin oxidare sînt foarte mari ;

— se elimină complet dificultatea principală, şi anume greutatea dizolvării bucăţilor de silico-aluminiu în aluminiu topit, din cauza oxidării superficiale a bucăţilor de silico-aluminiu.

6. *Controlul analitic al produselor obţinute.* Pentru controlul calităţii silico-aluminiului obţinut a fost elaborată o metodă rapidă de analiză :

Într-un cuptor de combustie tubular încălzit la 900°C se tratează ~ 1 g silico-aluminiu fin măcinat cu acid clorhidric gazos şi perfect

uscat. Toate metalele se clorurează. Nu se clorurează oxizii, carburile şi carbonul liber. Clorurile sînt captate în apă distilată. Sfîrşitul operaţiei de clorurare este marcat prin încetarea barbotării prin soluţia acidă de cloruri a hidrogenului rezultat din reacţia de clorurare. După răcire, nacela este cîntărită, diferenţa de greutate reprezentînd suma metalelor din silico-aluminiu. Nacela se reintroduce în cuptor, iar tubul de combustie se racordează la un sistem de vase de spălare umplute cu KOH $n/20$; apoi, la 1 000°C, se trece oxigen peste materialul din nacelă. CO_2 format din C_{liber} este captat în KOH $n/20$, iar excesul de KOH este retitrat. Se dozează astfel C_{liber}. Se adaugă apoi PbO în nacelă şi se trece în continuare O_2 prin nacelă la 1 100°C, cînd se descompun carburile, iar CO_2 format se captează într-o altă cantitate de KOH $n/20$. Se titrează excesul de KOH şi se dozează astfel carburile de Al, Si şi Ca. Diferenţa dintre carburi şi suma greutăţii materialelor din nacelă reprezintă oxizii.

Clorurile din soluţia clorhidrică din vasul de captare se completează cu apă la 200 cm^3 şi se centrifughează pentru separarea silicei. O parte cunoscută din soluţia limpezită (separată de silice) este tratată cu KOH solid, pentru separarea fierului, care se dozează după Zimmermann. Din soluţia alcalină rezultată după filtrarea $Fe(OH)_3$ se dozează turbidimetric aluminiul, după procedeul Antal. Dintr-o altă cantitate cunoscută de soluţie acidă limpezită rezultată de la centrifugare se dozează calciul şi magneziul. Cantitatea de silice este diferenţa dintre suma metalelor clorurate şi suma componenţilor dozaţi.

7. *Consumuri specifice de energie electrică şi de utilităţi.* Faţă de faza de laborator, în care consumul specific de energie electrică nu a putut fi redus sub 45 kWh/kg aliaj, în faza următoare, cînd cuptorul a lucrat cu un randament electric mult mai ridicat, au fost obţinute consumuri specifice de energie electrică cuprinse între 18,6—20 kWh/kg aliaj, în funcţie de gabaritele şi puterea furnizată cuptorului electric. Astfel, la 20 V şi 1 600 A, consumurile specifice s-au menţinut în jurul a 20 kWh/kg aliaj, la o productivitate a cuptorului de 1,3—1,5 kg/h aliaj. La 40 V şi 1 600 A, consumurile specifice de energie electrică au variat între 18,6—22,6 kWh/kg aliaj, la o productivitate a cuptorului de 2,6—3 kg/h aliaj.

Din diagrama din fig. 2 se poate vedea scăderea consumului specific de energie electrică pe unitatea de şarjă topită, în funcţie de creşterea puterii cuptorului. În condiţiile cuptorului experimental, prin dublarea puterii cuptorului, necesarul de energie electrică pentru topirea unui kilogram de pelete a fost redus la jumătate. Pentru a obţine consumuri specifice de energie electrică cît mai scăzute şi un preţ de cost cît mai mic, este recomandabil lucrul cu cuptoare cu putere electrică cît mai ridicată.

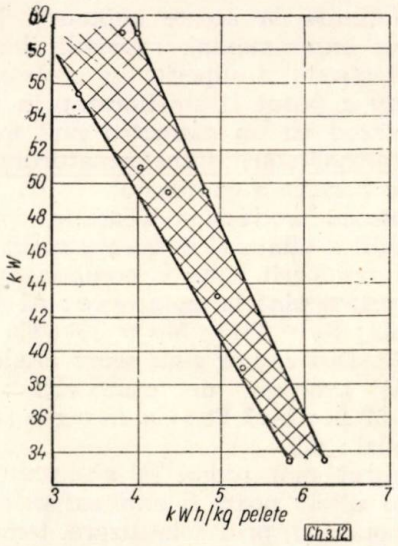


Fig. 2. Variaţia consumului de energie electrică pentru 1 kg pelete, în funcţie de puterea cuptorului.

În privinţa consumurilor specifice de energie electrică, din tabela 4 se vede că rezultatele obţinute în cuptorul electric de 60 kW sînt identice consumurilor specifice de energie electrică indicate de literatură pentru cuptoarele de 250 kW.

Tabela 4

Puterea cuptorului, kW	Consum specific de energie electrică, kWh/kg aliaj
50 — 200	26 — 30
250	18 — 22
600 — 800	15 — 18
6 000 — 10 000	10

La cuptorul experimental au mai fost realizate următoarele consumuri specifice, exprimate în kg/kg silico-aluminiu: caolin 3,63, mangal 1,68, electrozi 0,05.

8. *Randamente de extracţie.* Deoarece procesele de topire au decurs fără producere de zgură, randamentele de extracţie au fost influenţate numai de pierderile de metal prin volatilizare. Aceste randamente au variat între 56 şi 80% din conţinutul de metal. Randamente mai mari au fost obţinute la o secţiune mai mică a cuptorului, ceea ce se explică prin existenţa unor posibilităţi mai reduse de volatilizare.

La cuptoarele industriale, unde spaţiul dintre electrozi şi cuptor este mult mai redus, randamentele de extracţie ating 90%. La cuptorul experimental utilizat (60kVA) raportul dintre secţiunea electrodului superior şi sec-

ţiunea cuptorului a fost de 0,0775, faţă de 0,4—0,5 la cuptoarele industriale. Posibilităţile de volatilizare la cuptoarele industriale sînt deci mult mai reduse decît la cuptorul folosit; astfel se explică randamentele de extracţie ridicate obţinute la aceste cuptoare. În cazul cuptorului experimental, raportul dintre secţiunea electrodului superior şi secţiunea cuptorului nu a putut fi ameliorat prin folosirea unui electrod cu un diametru mai mare, din cauza suprasolicitării transformatorului în perioada de pornire a cuptorului.

9. *Calitatea produselor.* Teoretic, compoziţia procentuală a aliajului silico-aluminiu rezultat în urma reducerii tuturor componenţilor din materia primă pînă la metal este: Al = 39,04; Si = 53,92; Fe = 2,15; Mg = 1,0; Ca = 4,30; Ti = 0,72. Din cuptor s-au scurs aliaje cu următoarele procente de compoziţie: 34—36 Al; 56—57 Si; 4—7 Fe; Ca — urme; carburi: 2—3; oxizi: 0,3.

Conţinutul mai redus în aluminiu şi mai ridicat în siliciu poate fi explicat prin pierderile de metal (Al) prin volatilizare, temperatura de lucru în cuptor fiind de peste 2 000°C. Conţinutul în fier mai ridicat decît cel teoretic are mai multe cauze:

— folosirea unor unelte de lucru din fier;

— fierul provenit din căptuşeala cuptorului;

— concentrarea aliajului în fier din cauza pierderilor de aluminiu prin volatilizare.

Aceste cauze pot fi uşor eliminate prin folosirea unor unelte de lemn şi a unor cărămizi refractare cu mai puţin fier. Calciul metalic s-a redus la urme, deoarece majoritatea a trecut în carburi. Procentul de 2—3% carburi arată că silico-aluminiul obţinut este de bună calitate, conţinutul maxim admisibil fiind de 6%.

Condiţiile tehnice sovietice MTU (148—45) pentru silico-aluminiu, în comparaţie cu calitatea silico-aluminiului obţinut în cuptorul experimental, sînt:

Marca I Al = 20 — 40 %; Si = 50 — 60 %; Fe = maximum 5 %.

Marca II Al = 20 — 40 %; Si = 50 — 60 %; Fe = maximum 10 %.

Aliaj Si—Al: = 34 — 36 %; Si = 54 — 57 %; Fe = 4 — 7 %.

Luînd în considerare datele tehnice şi economice obţinute în încercările expuse, se poate aprecia că preţul de cost al aluminiului şi siliciului din compoziţia produsului obţinut este comparabil cu cel rezultat prin tehnologia clasică de extragere separată a aluminiului din bauxită prin electroliză şi a siliciului din cuarţ prin reducere în cuptor electric.

În felul acesta rezervele importante de caolin (sau argile) pot fi deci valorificate economic pentru extragerea metalelor pe care le conţin.

ECUAŢIA GENERALIZATĂ A BILANŢULUI CALORIC PENTRU INSTALAŢIILE DE EVAPORARE CU EFECT MULTIPLU

Conf. ing. I. Răşenescu

Urmărirea consumului de abur se face prin măsurători şi prin întocmirea bilanţului caloric al instalaţiei. Tot pe baza bilanţului caloric se stabileşte şi solicitarea diferitelor corpuri ale instalaţiilor de evaporare cu efect multiplu.

Sarcina totală a instalaţiilor de evaporare cu efect multiplu se determină dintr-un bilanţ de materiale, ţinînd seamă de debitul din soluţia iniţială supusă cercetării şi de concentraţia iniţială şi finală a soluţiei.

$$W = \left(1 - \frac{u_0}{u_n}\right) S \cdot \qquad (1)$$

Sarcina totală trebuie repartizată pe corpurile instalaţiei de evaporare cu efect multiplu. Necesarul de abur se stabileşte în funcţie de sarcina de evaporat a primului corp. Determinarea acestor parametri se face cu ajutorul unui bilanţ caloric. De fapt, în final, din bilanţul caloric se stabileşte o relaţie din care este determinat consumul de abur pentru încălzire în funcţie de sarcina termică a corpului respectiv.

În literatură se găsesc o serie de date şi relaţii ale ecuaţiei bilanţului caloric care indică determinarea consumului de abur în funcţie de sarcina termică.

În genere, ele pot fi grupate în trei categorii:

— ecuaţii care ţin seamă numai de fenomenul de evaporare;

— ecuaţii care iau în considerare fenomenul de evaporare şi autoevaporare din corpul evaporatorului;

— ecuaţii care, pe lîngă fenomenul de evaporare şi autoevaporare, iau în considerare şi pierderile de căldură.

Ecuaţia pentru evaporarea simplă, dedusă din bilanţul caloric, devine printr-o serie de simplificări :

$$W_i = \frac{r_{i-1}}{r_1} W_{i-1} \quad \text{sau} \quad W_i = \alpha_i W_{i-1} \cdot \qquad (2)$$

Într-o instalaţie de evaporare cu efect multiplu, ori care ar fi tipul ei

$$W = \sum_1^n W_i \ , \qquad (3)$$

iar consumul de abur necesar pentru primul corp este

$$W_0 = \frac{W_1}{\alpha_1} \ ; \qquad (4)$$

pentru că $\alpha_1 \approx 1$, rezultă cu aproximaţie

$$W_0 = W_1 \ ; \ W = nW_1 \quad \text{şi} \quad W_0 = \frac{W}{n} \ , \qquad (5)$$

n fiind numărul de corpuri din instalaţie.

Dacă din instalaţia de evaporare se mai ia abur secundar pentru alte utilizări, necesarul de abur viu pentru corpul I este :

$$W_0 = \frac{W}{n} + \frac{n-1}{n} E_1 + \frac{n-2}{n} E_2 + \ldots + \frac{1}{n} E_{n-1} \cdot \qquad (6)$$

Relaţiile sînt în acest caz simple şi nu prezintă dificultăţi de calcul ; nu ţin însă seamă nici de fenomenul de autoevaporare, nici de pierderile de căldură.

În acelaşi timp, coeficientul de evaporare este considerat $\alpha = 1$, pe cînd în realitate el este uneori cu mult mai mic.

Consumul de abur este mărit prin :

— pierderile de căldură ;

— coeficienţii de evaporare subunitari.

Uneori, el este micşorat prin :

— coeficienţii de autoevaporare.

Elementele neglijate acţionează oarecum în sens invers, ceea ce face ca rezultatul calculului să nu fie prea depărtat de realitate.

Încă din 1924, I. A. Tiscenko a propus o ecuaţie generalizată a bilanţului caloric care ţine seamă, atît de fenomenul de evaporare, cît şi de fenomenul de autoevaporare. În forma cea mai generalizată, relaţia lui I. A. Tiscenko este :

$$W_n = \alpha_n W_{n-1} + \beta_n \left(S - \sum_1^{n-1} W_i \right) \ , \qquad (7)$$

unde :

$$\alpha_n = \frac{i''_{n-1} - i'_{n-1}}{i''_n - c_n t_n} \ ; \qquad (8)$$

$$\beta_n = \frac{c_{n-1} \cdot t_{n-1} - c_n t_n}{i''_n - c_n t_n} \ , \qquad (9)$$

sau, dacă se ţine seamă şi de prelevările de abur secundar, ecuaţia (7) devine :

$$W_n = \alpha_n \left(W_{n-1} - E_{n-1} \right) + \beta_n \left(S - \sum_1^{n-1} W_i \right). \qquad (10)$$

Relaţiile de bilanţ caloric deduse de I. A. Tiscenko ţin seamă de fenomenul de evaporare şi autoevaporare care are loc în instalaţiile de evaporare ; datorită însă faptului că neglijează pierderile de căldură în mediul înconjurător, necesarul de abur dedus pe baza acestei relaţii este totdeauna mai mic decît cel real. Deşi relaţia ţine seamă de cei mai mulţi factori, rezultatele obţinute sînt mai puţin exacte decît în cazul metodei simplificate, în care erorile se compensează parţial reciproc. Relaţia lui I. A. Tiscenko este mai exactă în cazul cînd pierderile de căldură sînt foarte mici în comparaţie cu consumul de căldură (atunci cînd suprafaţa de încălzire a evaporatorului este mare), deoarece, în aceste cazuri, raportul între suprafaţa exterioară şi cea de încălzire este mic.

G. N. Kostenko [3] a propus o metodă de calcul al instalaţiilor de evaporare cu efect multiplu, în care, pe lîngă elementele luate în considerare de I. A. Tiscenko, ţine seamă şi de pierderile de căldură în mediul înconjurător. În forma generală, această relaţie este :

$$W_n = \left[W_{n-1} + \beta_n \left(S - \sum_1^{n-1} W_i \right) \right] \Delta_n \ . \qquad (11)$$

Ecuaţia neglijează coeficientul de evaporare, care micşorează consumul de abur ; rezultatele obţinute pentru consum sînt deci mai mari decît cele reale. Factorul Δ_n, prin care se ia în considerare pierderea de căldură, are o exprimare greoaie. El nu depinde — cum este firesc — de cantitatea de vapori care se condensează, ci de un termen mai complex, ceea ce complică stabilirea valorii lui reale.

Pentru instalaţiile cu prelevări de abur, relaţia (11) devine :

$$W_n = \left[\left(W_{n-1} - E_{n-1} \right) + \beta_n \left(S - \sum_1^{n-1} W_i \right) \right] \Delta_n \cdot \qquad (12)$$

Nici una dintre relaţiile citate nu ţine seamă de posibilitatea realizării de economii de căldură prin fenomenul de autoevaporare la destinderea condensatului, aşa cum se practică în multe instalaţii. Martînov [4] dă indicaţii de calcul pentru economia de abur datorită fenomenului de autoevaporare a condensatului, însă nu indică o relaţie generală de calcul care să ţină seamă de acest fapt.

Există şi instalaţii care utilizează abur viu sau adus din altă parte — în diferite corpuri, nu numai în corpul prim ; aşa sînt, de exemplu, instalaţiile de evaporare cu corp zero din industria zahărului.

Ne-am propus obţinerea unei ecuaţii generalizate a bilanţului caloric, ecuaţiile precedente

fiind cazuri particulare ale acesteia. Pentru acest scop a fost considerată cea mai complexă instalaţie de evaporare cu efect multiplu (fig. 1).

Ţinînd seamă de schemă, bilanţul caloric al corpului *I* este :

$$S.c_0t_0 + Wi_0'' \left(1-\varepsilon_1\right) = W_1 i_1'' + \left(S-W_1\right) c_1t_1 + \\ + W_0 i_0' \left(1-\varepsilon_1\right),$$

sau

$$W_1 = (1-\varepsilon_1)\,\alpha_1 W_0 + \beta_1 S \cdot$$

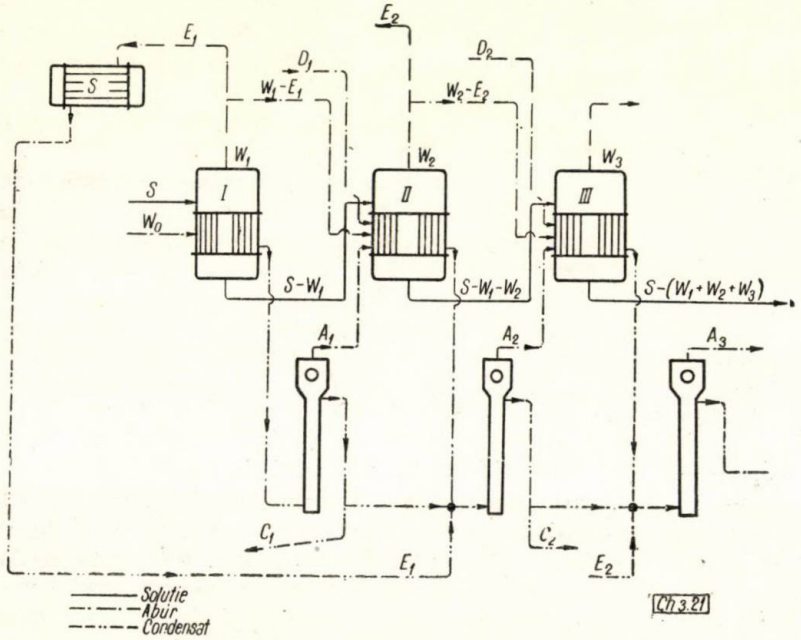


Fig. 1. Schema instalaţiei de evaporare cu efect multiplu : *I, II, III* – evaporatoare (corpul *I*, respectiv *II* sau *III*) ; *S* – schimbătoare de căldură ; O – separatoare de condensat cu reducerea presiunii de la un corp la altul.

Bilanţul caloric pentru corpul *II* este :

$$\left(S-W_1\right) c_1t_1 + \left(W_1 + A_1 + D_1 - E_1\right) i_1''\left(1-\varepsilon_2\right) = \\ = W_2 i_2'' + \left(S-W_1-W_2\right) c_2t_2 + \\ + \left(W_1+A_1+D_1-E_1\right) i_1'\left(1-\varepsilon_2\right),$$

sau

$$W_2 = (1-\varepsilon_2)\,\alpha_2\,(W_1 + A_1 + D_1 - E_1) + \beta_2\,(S - W_1)\ ;$$

sau, generalizînd, pentru corpul *n*

$$W_n = \left(1-\varepsilon_n\right)\alpha_n\left(W_{n-1} + A_{n-1} + D_{n+1} - E_{n-1}\right) + \\ + \beta_n\left(S - \sum_1^{n-1} W_i\right); \qquad (13)$$

ţinînd seamă că

$$A_1 = \frac{i_0' - i_1'}{i_1'' - i_1'} W_0 = \delta_1 W_0, \qquad (14)$$

$$A_2 = \delta_2\,(W_0 + W_1 + D_1 - C_1),$$

sau, generalizînd, pentru corpul *n*

$$A_n = \delta_n\left(\sum_0^{n-1} W_i + \sum_1^{n-1} D_i - \sum_1^{n-1} C_i\right); \qquad (15)$$

înlocuind valoarea lui A_{n-1} în relaţia (13), se obţine :

$$W_n = \left(1-\varepsilon_n\right)\alpha_n\left[W_{n-1} + D_{n-1} - E_{n-1} + \right. \\ \left. + \delta_{n-1}\left(\sum_0^{n-2} W_i + \sum_1^{n-2} D_i - \sum_1^{n-2} C_i\right)\right] + \beta_n\left(S = \sum_1^{n-1} W_i\right) \qquad (16)$$

Relaţia (16) este forma cea mai generală a bilanţului caloric şi ţine seamă de factorii care intervin la diferitele tipuri de instalaţii de evaporare cu efect multiplu. Toate celelalte ecuaţii amintite sînt cazuri particulare ale acestei relaţii, prin dispariţia termenilor de care nu s-a ţinut seamă la stabilirea acestor relaţii. Cu ajutorul ei se uşurează mult calculul instalaţiilor complexe de evaporare cu efect multiplu.

Asupra relaţiei (16) sînt de observat următoarele :

— Coeficienţii α şi β se calculează cu ajutorul relaţiilor (8) şi respectiv (9). În aceste relaţii, spre deosebire de ecuaţiile din literatură, a fost introdusă căldura specifică a soluţiilor, care variază cu natura şi concentraţia soluţiei şi care, în relaţiile din literatură, era considerată egală cu 1 kcal/kg, grad, căldura specifică a apei. Aceasta a adus avantajul că α, β şi δ să fie coeficienţi fără dimensiuni.

— La calculul coeficienţilor α, β, δ s-a considerat că aburul secundar pleacă din evaporator la temperatura de fierbere, fiind la această temperatură saturat uscat. De fapt, de cele mai multe ori, aburul secundar se degajă dintr-o soluţie cu temperatura de fierbere mai ridicată (datorită creşterii punctului de fierbere din cauza concentraţiei soluţiei şi presiunii hidrostatice a coloanei de lichid) ; s-ar părea că este abur supraîncălzit. Ţinînd seamă însă de efectul de antrenare care are loc imediat deasupra nivelului soluţiei, aburul va ieşi din evaporator la temperatura de fierbere (abur saturat).

— Ecuaţia generalizată a bilanţului caloric ţine seamă de evaporarea şi autoevaporarea din aparat, recuperarea autoevaporatului provenit din condensat, cantitatea de abur secundar prelevat din diferitele corpuri ale instalaţiei de evaporare cu efect multiplu, cantităţile de abur direct introduse în diferite corpuri, cantităţile de condensat eliminate de sistem în anumite puncte ale instalaţiei şi pierderile de căldură în mediul înconjurător la fiecare corp. Ea se aplică însă, ca şi celelalte relaţii, numai la instalaţiile de evaporare în echicurent.

Determinarea solicitărilor W_1, W_2,... ale diferitelor corpuri ale instalaţiei de evaporare se face scriind pentru fiecare corp cîte o relaţie de tipul relaţiei (16), care reprezintă bilanţul caloric al corpului respectiv, cîte o relaţie (1), care reprezintă bilanţul de materiale total, şi relaţia (3), care este tot o ecuaţie de bilanţ de materiale. Pentru rezolvarea problemei trebuie cunoscute şi :

— presiunea p_1, p_2, . . . în fiecare corp ;
— temperatura t_1, t_2, . . . şi căldura specifică : c_1, c_2, . . . a soluţiei din fiecare corp ;
— cantitatea de abur secundar E_1, E_2, . . . prelevat din fiecare corp ;
— cantitatea de abur direct D_1, D_2, . . . introdus în diferitele corpuri, cu excepţia corpului I ;
— cantitatea de condensat C_1, C_2, . . . scos din circuitul de condensat la fiecare corp.

Pentru echilibrarea pierderilor de presiune, diferenţa de presiune dintre aburul direct de la corpul *I* şi aburul secundar care pleacă din ultimul corp se repartizează proporţional între corpuri, cu condiţia ca diferenţa de temperatură în fiecare corp să fie mai mare de 5°C. Prin această repartiţie se stabileşte presiunea în fiecare corp, fie direct, fie prin aproximări. Temperatura şi căldura specifică a soluţiei în fiecare aparat sînt în primul rînd funcţie de concentraţia soluţiei. La temperatură constantă, căldura specifică a soluţiilor în apă se poate scrie în funcţie de concentraţie.

$$c_n = 1 - mu_n$$

m fiind un coeficient care depinde de natura substanţei dizolvate, iar u_n — concentraţia soluţiei. Pentru calculul căldurii specifice trebuie cunoscută concentraţia soluţiei în diferite corpuri ; ori, aceasta este în legătură tocmai cu ceea ce se urmăreşte să se determine. Pentru stabilirea căldurii specifice se recurge de aceea la determinarea unor concentraţii aproximative, folosindu-se relaţiile (1), (2), (3) şi (4) ; apoi, în funcţie de aceste concentraţii, se stabileşte căldura specifică şi temperatura soluţiei.

Pentru stabilirea cantităţilor de abur secundar prelevat din fiecare corp, cantităţii de abur introdus în fiecare corp cu excepţia corpului *I* şi cantităţii de condensat scos din circuitul de condensat din fiecare corp trebuie puse unele condiţii particulare tipului de instalaţie de evaporare cu efect multiplu.

Particularizarea ecuaţiei generale şi utilizarea ei la calculul instalaţiilor de evaporare sub presiune fără introducere intermediară de abur direct

Ţinînd seamă de lipsa introducerii aburului intermediar, relaţia (16) se reduce la :

$$W_n = \left(1 - \varepsilon_n\right)\alpha_n\left[W_{n-1} - E_{n-1} + \delta_{n-1}\left(\sum_{0}^{n-1} W_i - \sum_{1}^{n-2} C_i\right) + \right.$$
$$\left. + \beta_n\left(S - \sum_{1}^{n-1} W_i\right)\right] \qquad (17)$$

Particularitatea cea mai importantă a calculului instalaţiilor de evaporare sub presiune dictată de economia de abur este necesitatea de a respecta condiţia :

$$E_n = W_n + A_n , \qquad (18)$$

adică întreaga cantitate de abur secundar din ultimul corp şi autoevaporatul condensatului de la separatorul de condensat al acelui corp să fie prelevate pentru diverse utilizări.

Pe de altă parte, ultimul corp fiind sub presiune, temperatura acestui abur respectă condiţia : $t_n > 100$°C, ceea ce-l face utilizabil la diverse încălziri în instalaţie.

Pentru rezolvarea problemei ţinînd seamă de aceasta se pot scrie următoarele relaţii :

— n ecuaţii de forma relaţiei (17), cîte una pentru fiecare corp ;
— 1 ecuaţie de forma relaţiei (18) ;
— 1 ecuaţie de forma relaţiei (15), pentru stabilirea lui A_n.
— 1 ecuaţie de bilanţ de materiale de forma relaţiei (3), reprezentînd egalitatea dintre apa totală eliminată şi suma cantităţilor de apă eliminată prin vaporizare în fiecare corp.

Ţinînd seamă de aceasta se pot scrie $n+3$ relaţii ; problema poate fi rezolvată pentru cazul cînd sistemul are $n+3$ necunoscute.

Termenii care intervin în aceste relaţii sînt :

W_0, W_1 . . . . W_n	numărul termenilor este $n + 1$
E_1, E_2, ... E_n	numărul termenilor este n
C_1, C_2, ... C_n	numărul termenilor este n
α_1, α_2, ... α_n	numărul termenilor este n
β_1, β_2, ... β_n	numărul termenilor este n
δ_1, δ_2, ... δ_n	numărul termenilor este n
ε_1, ε_2, ... ε_n	numărul termenilor este n
S, W şi A_n . . .	numărul termenilor este 3.

Pentru rezolvarea problemei mai trebuie stabilite o serie de condiţii :

a) Caracteristicile aburului de încălzire (W_0) *de care se dispune pentru încălzire* (t_0, p_0, i_0'', i_0'); caracteristicile aburului eliminat de ultimul corp (W_n, t_n, p_n, i_n'');

b) Căderile de presiune dintre diferite corpuri, ţinînd seamă că :

$$\Delta p = p_0 - p_n = \sum_{1}^{n} \Delta p_i \cdot n \ .$$

Dacă se stabilesc valorile Δp, vor fi cunoscuţi şi termenii (t_2, p_i, i_i'', i_1') ; din valorile i_1'', i_1' pot fi calculaţi termenii δ_i ;

c) Necesarul de prelevări din fiecare corp. Se face un calcul aproximativ al necesarului de abur care se ia din prelevări şi se verifică prin calculul aproximativ să fie satisfăcute relaţiile :

$$W_1 \geqslant \sum_{1}^{n} E_i \qquad (19)$$

$$W \geqslant E_1 + 2E_2 + \ldots + nE_n \qquad (20)$$

— relaţii deduse din calcul simplificat, considerînd $\alpha_i = 1$; $\beta_i = 0$; $\delta_i = 0$.

Din valorile E_i stabilite pentru calculul exact, una trebuie să rămînă necunoscută ; E_n

trebuie să fie cunoscut. În mod normal, se consideră necunoscut E_1 sau E_2.

d) *Caracteristicile soluției în diferite corpuri* (c_i, t_i). Prin simplificările făcute pentru calculul valorilor E_i se stabilesc valori aproximative pentru W_1 și deci se pot stabili concentrații aproximative pentru soluție în fiecare corp; în funcție de aceasta pot fi stabilite căldura specifică și creșterea punctului de fierbere, deci și temperatura soluției.

Pe baza acestor date se pot calcula valorile termenilor α_i ($\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$) și β_i($\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$).

e) *Stabilirea cantităților de condensat care se scot din diverse locuri din instalație.* Aceasta se stabilește pe baza diferitelor necesități tehnologice de apă caldă, respectiv condensat.

— valorile coeficienților ε_i (pierderile de căldură) stabilite pe principiile transmiterii de căldură și raportate la căldura transmisă în aparat.

În acest mod rămîn necunoscuți numai:

$W_0, W_1 \ldots, W_n$	$(n + 1)$
E_1 sau E_2	1
A_n	1

deoarece S și W sînt cunoscute pe bază de date inițiale și bilanț de materiale.

În modul acesta se ajunge la un sistem de $n+3$ ecuații cu $n+3$ necunoscute, deci rezolvabil. Astfel se stabilesc toate datele pentru calculul termic și dimensionare; pe baza relațiilor cunoscute din transmiterea de căldură, pot fi dimensionate diferitele corpuri ale instalației de evaporare.

Trebuie observat că în calcule au fost utilizate caracteristicile calorice ale soluției (c_i, t_i) determinate pe baza calculului simplificat; ele sînt deci aproximative. Pe baza datelor obținute se pot calcula noi valori pentru aceste date; dacă diferențele între aceste valori și cele inițiale sînt mari, se recalculează valorile α_i, β_i și apoi se rezolvă din nou sistemul.

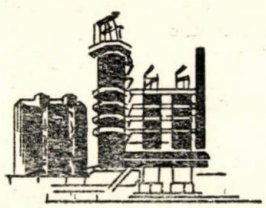
În genere, pentru a obține un consum de abur W_0 cît mai mic, valoarea lui E_n trebuie să fie cît mai mare. În soluția optimă însă, pe lîngă elementul economic dat de o valoare cît mai mică a lui W_0, trebuie să se țină seamă de condițiile de funcționare stabilă a instalației de evaporare, care nu coincid totdeauna cu valoarea lui E_n cît mai mare.

Notații

S — debitul de soluție din instalație;
W — debitul de apă de eliminat din instalație;
W_i — debitul de abur eliminat din corpul i. Cînd indicele este 0, reprezintă debitul de abur viu necesar pentru corpul 1;
E_i — debitul de abur prelevat după corpul i;
D_i — cantitatea de abur introdus ca abur suplimentar în corpul $i + 1$;
A_i — cantitatea de autoevaporat produs la destinderea condensatului de la corpul i;
C_i — cantitatea de condensat eliminată din sistem după corpul i (cu scopul unor utilizări);
c_i — căldura specifică a soluției în corpul i $\frac{kcal}{kg\ grad}$
p_i — presiunea aburului caracterizat de indicele i;
t_i — temperatura soluției la ieșire din corpul i respectiv la intrare în corpul $i + 1$;
n — numărul de corpuri din instalație;
u_i — concentrația soluției la ieșire din corpul i; respectiv la intrare în corpul $i + 1$ (% greutate);
α_i — coeficient de evaporare în corpul i;
β_i — coeficientul de autoevaporare în corpul i;
δ_i — coeficientul de autoevaporare al condensatului din corpul i;
ε — procentul de pierdere de căldură la corpul i;
Δ_i — $(1 - \varepsilon_i)$
r_i — căldura de vaporizare a aburului în corpul i;
Δp_i — pierderea de presiune în corpul i;
Δp_t — căderea de presiune între aburul viu și aburul ce pleacă din corpul n;
Δn — factor care ia în considerare pierderea de căldură în relația lui G. N. Kostenko.

BIBLIOGRAFIE

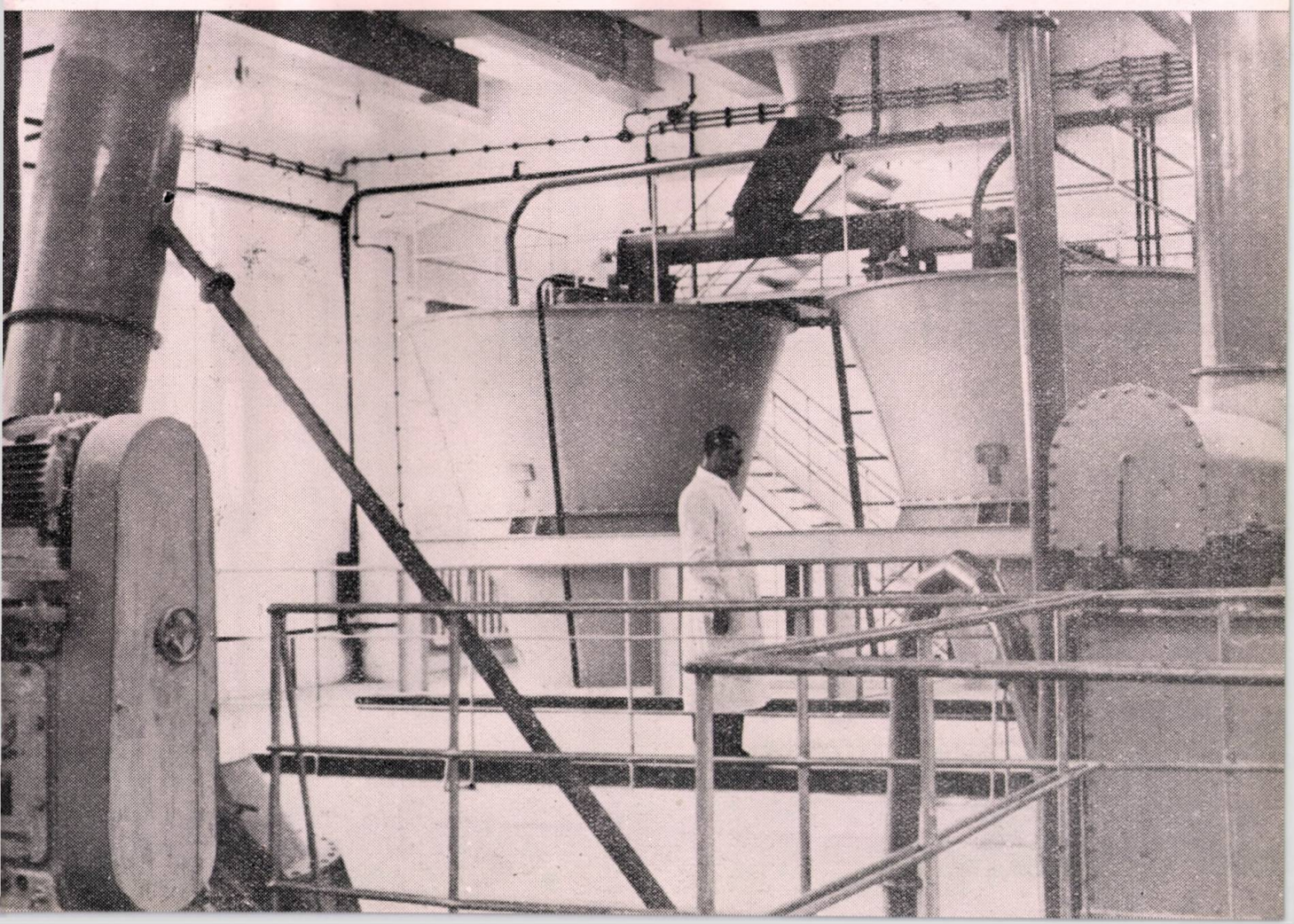
1. Anderson C., Ind. Chem. 1951, nr. 7, p. 298—304.
2. Hasset J. N., Bul. Chem. Eng. 1957, 2, nr. 9, p. 478—483.
3. Kikighin M. A., Kostenko G. N., Schimbătoare de căldură și instalații de vaporizare, trad. din limba rusă, Edit. Tehnică, 1958.
4. Martînov A. și alții, Schemele termice ale fabricilor de zahăr, trad. din limba rusă, I.D.T., 1956.
5. Urban V., Calculul consumului de abur și cantităților de abur preluate de la evaporatoarele fabricii de zahăr. Listy Cukrovarnike, 1956 nr. 11, p. 255—256.

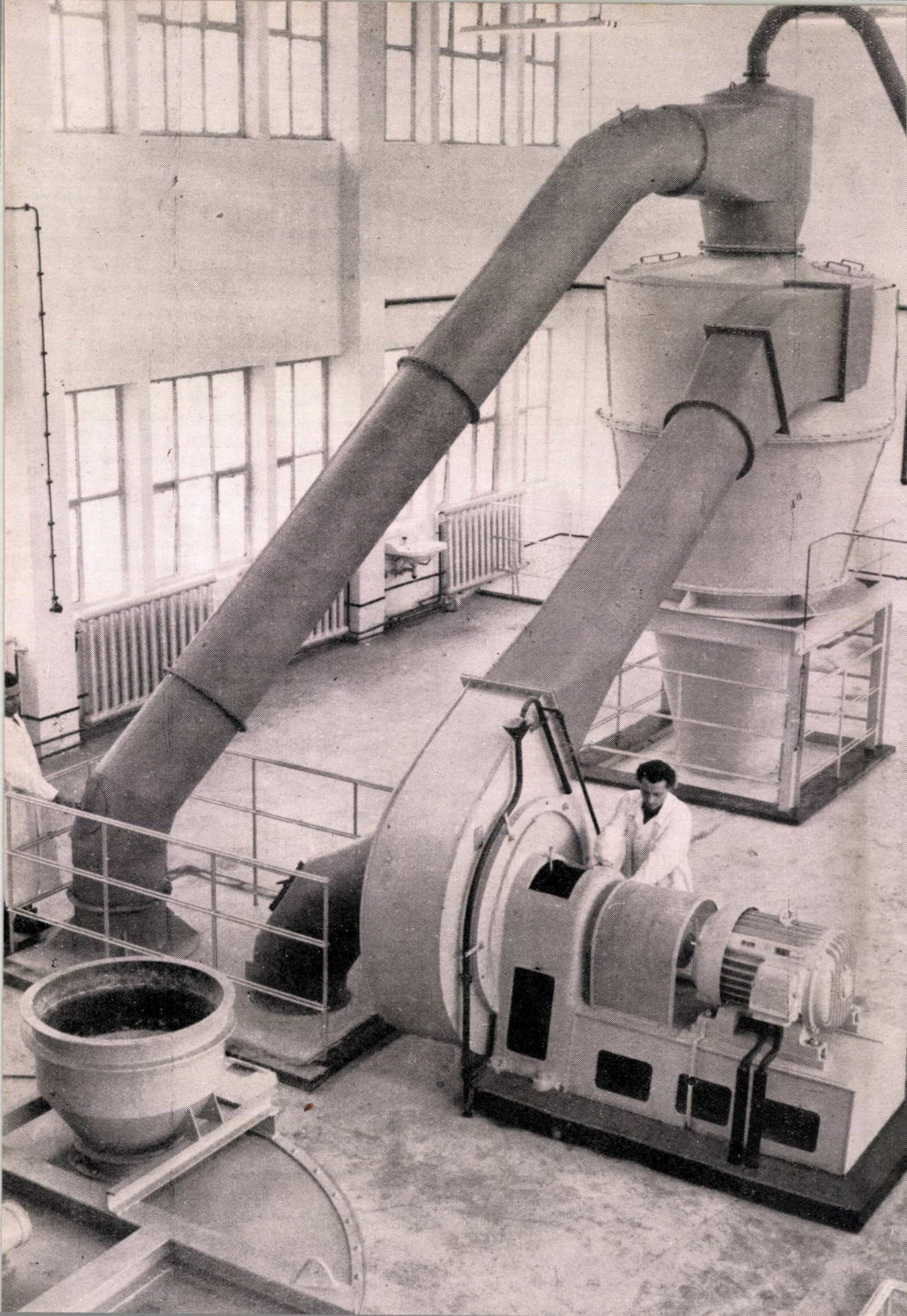


O NOUĂ SECȚIE DE FABRICARE A INTRAT IN FUNCȚIUNE

În anul 1965 producția de insectofungicide va crește la cel puțin 26.000 tone substanță activă, producție ce se va realiza prin punerea în funcțiune de noi unități productive. Printre acestea se numără și noua instalație de condiționare a produselor fitofarmaceutice de la Uzinele „9 Mai". Noua instalație complet automatizată și mecanizată, la nivelul cel mai înalt al tehnicii mondiale, are o capacitate de producție de 10.000 t/an.

Aici se produc: hexatox, hexacloran, duplitox și detex pentru agricultură și silvicultură; hexacloran și detexan pentru sectorul de larg consum etc.





Lefordiiva
T4 2281/61

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE MIJLOACELOR CHIMICE PENTRU PROTECȚIA PLANTELOR

I. DETERMINAREA DIAMETRULUI MAXIM AL PARTICULELOR ȘI A REZIDUULUI PULBERILOR DE PESTICIDE

Ing. A. Velniceru și ing. Ileana Simulescu

Stabilirea curbei granulometrice face parte din complexul de caracteristici fizice ale pulberilor de pesticide. Cunoașterea repartiției granulometrice după mărimea particulelor dă o imagine asupra funcționării instalațiilor de măcinare și condiționare respective [1, 2] și constituie, de asemenea, un element necesar în aprecierea funcționării mașinilor agricole pentru aplicarea pesticidelor [3]. Mărimea particulelor pulberilor condiționate constituie unul dintre factorii determinanți ai eficacității lor biologice [4, 5, 6].

Pentru construirea unei curbe granulometrice cît mai reale și deducerea mărimilor derivate din aceasta trebuie determinat cu precizie diametrul maxim al particulelor și reziduurile respective, între anumite limite — mai restrînse sau mai largi, de la caz la caz.

Alegerea unei astfel de metode trebuie să țină seamă și de caracteristicile tehnologice de funcționare a mașinilor de împrăștiat ; valoarea determinată trebuie să servească drept condiție de recepție a produselor respective.

Cercetînd pe de o parte literatura de specialitate din domeniul pulberilor pesticide și din alte domenii tehnice care utilizează analiza granulometrică, iar pe de altă parte ținînd seamă de funcționarea mașinilor agricole pentru aplicarea pesticidelor, au fost alese următoarele metode pentru determinarea diametrului maxim al particulelor și a reziduului pentru pulberile insecticide.

În cazul pulberilor care se aplică prin prăfuire, metoda cernerii prin site normalizate permite separarea în domeniul superior dimensiunii de 50 microni ; metodele de clasare pneumatică permit determinări în domeniul inferior dimensiunii de 50 microni și în același timp dau o imagine a capacității de prăfuire și a dispersibilității pulberilor.

În ceea ce privește pulberile umectabile, metoda cernerii prin site normalizate permite separarea ingredienților insolubili ; metodele sedimentării în lichide — la dimensiuni ale particulelor sub 50 microni — redau condițiile reale de utilizare a acestor pulberi.

Aceste metode rezolvă corespunzător problemele din domeniul dimensiunii particulelor ; alte metode — cum sînt : sedimentarea în cîmp centrifugal, flotația, permeabilitatea în curent gazos, metodele turbidimetrice, microscopice etc. — nu prezintă interes din acest punct de vedere.

Cernerea prin site normalizate este utilizată de multă vreme în diferite domenii ale tehnicii, în scopul precizării fineței unor materiale [7, 8, 9]. Cernerea materialului uscat depinde de o serie de factori nelegați prin nici o relație de mărimea granulelor [10]. Printre acești factori se numără caracteristicile mașinii de agitare : viteza, direcția mișcării, forța de antrenare și felul mișcării [10], cărora li se adaugă durata cernerii, mărimea probei, prezența sarcinilor electrostatice ale particulelor și calitatea probei, care poate produce aglomerări și colmatări ale sitei, datorită forțelor de aderiune [11, 7, 10, 4].

Pentru a elimina cel puțin o parte dintre deficiențele semnalate și a obține reproductibilitatea determinărilor se utilizează mașini de agitare cu condiții de funcționare determinate [11, 12, 13, 14] sau aparate speciale care funcționează cu jet de aer pe site [15, 16], tinzînd să elimine și alți factori. În ceea ce privește construcția și calitatea sitei, pentru analize se utilizează numai site cu o toleranță bine definită a ochiurilor [17]. Luarea probelor are o importanță deosebită, deoarece abaterile de la o amestecare ideală sînt cu atît mai mari cu cît spectrul granulometric este mai întins și deci particulele fine se pot strecura între cele mari, producînd fenomene de dezamestecare [7].

Omogenizarea și îndepărtarea aglomerărilor care se formează pe site a fost încercată prin adăugarea unor sfere elastice — care în timpul cernerii produc vibrații ale sitei și tasări locale — și prin perierea probei pe suprafața sitei [17, 18]. Ambele procedee afectează calitatea sitei, modificînd ochiurile acesteia, și permit, datorită presiunii, trecerea de material mai grosier [17]. De asemenea — în special prin periere — se produce și modificarea compoziției reziduului, datorită adeziunii preferențiale a substanței active la firele periei. Acest complex de condiții duce la rezultate neconcordante și lipsite de precizie [11, 19].

Dacă, principial, cernerea uscată are oarecare importanță în ceea ce privește mărimea particulelor și omogenitatea pulberilor pesticide de prăfuit, în cazul pulberilor umectabile ea are semnificație cel mult din punct de vedere al omogenității.

Pentru a înlătura influența aglomerării, colmatarea sitei, adeziunea materialului, necesitatea utilizării unei mașini de agitat, precum și pentru a prelungi durata de funcționare a sitei, a fost propusă — pentru diferite materiale — metoda cernerii umede cu ajutorul

unui jet de apă; diferitele procedee de lucru utilizate nu diferă esenţial [1, 10, 13, 17, 18, 19].

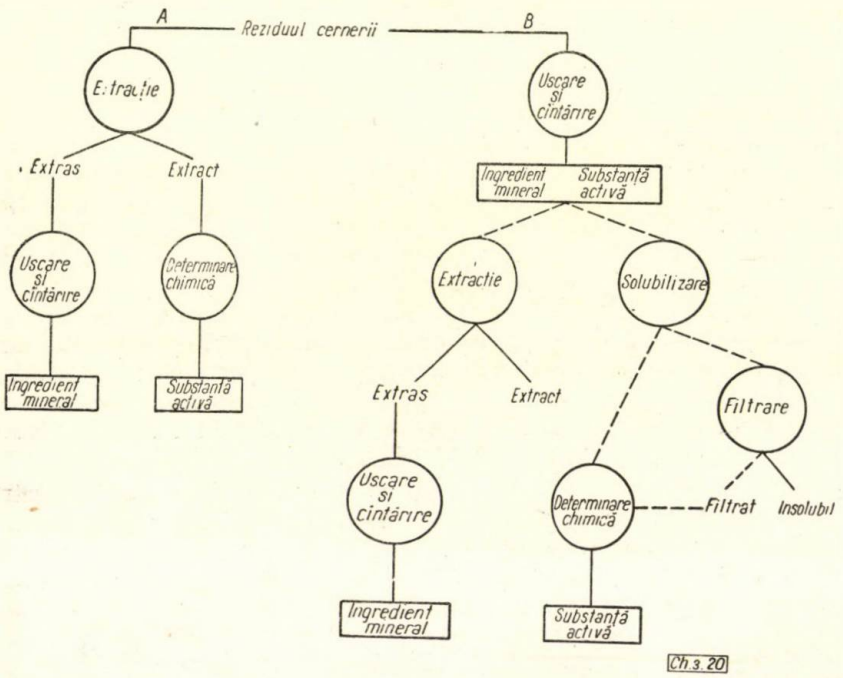


Fig. 1

În această primă comunicare se redă o metodă de cernere umedă unitară aplicabilă direct la determinarea diametrului maxim şi a reziduului pulberilor de prăfuit şi a pulberilor umectabile.

Proba de pulbere este suspendată în apă, sub agitare, şi i se adaugă, după caz, o mică cantitate de agent activ de suprafaţă, pentru uşurarea manipulărilor următoare. Suspensia astfel obţinută este trecută pe una dintre sitele normalizate respective şi spălată cu un jet de apă cu debit stabilit.

Reziduul cernerii umede — compus din ingredient insolubil şi substanţă activă — poate fi tratat, de la caz la caz, în două variante. Conform variantei *A*, reziduul umed este extras la cald, cu un solvent potrivit, miscibil cu apa. Extractul solid rămas după uscare şi cîntărire reprezintă ingredientul insolubil. Substanţa activă din extract se determină pe cale chimică. Prin însumarea ambelor rezultate se obţine reziduul uscat total al cernerii pe sita respectivă. Conform variantei *B*, acelaşi reziduu umed — după eventuala spălare cu un solvent potrivit pentru îndepărtarea apei — este uscat şi cîntărit. Se obţine astfel reziduul uscat total, compus din ingredient insolubil şi substanţă activă. Acesta este supus extracţiei : extrasul — după uscare şi cîntărire — reprezintă ingredientul insolubil. Din acelaşi reziduu uscat, cu un reactiv potrivit se solubilizează substanţa activă ; eventual, după filtrare, urmează determinarea chimică propriu-zisă a substanţei active. Cunoscînd suma ingredient insolubil — substanţă activă şi unul dintre componenţi — ingredient insolubil (prin extracţie) sau substanţă activă (prin solubilizare) — se determină cantitatea şi componenţa reziduului uscat.

În acest mod pot fi analizate atît pulberile de prăfuit cît şi pulberile umectabile. În cele ce urmează va fi expus modul de lucru folosit, atît în cazul pulberilor de prăfuit conţinînd DDT şi HCH, cît şi în cazul pulberilor umectabile merfazin.

Într-un pahar Berzelius de 400 ml se agită, timp de 10 min, proba de circa 5 g pulbere suspendată în 100 ml. apă. În cazul unei pulberi de prăfuit se adaugă pentru umectare cîteva picături de sulforicinat de amoniu. Suspensia este trecută cu ajutorul unei pisete pe una dintre sitele normalizate DIN, apoi este spălată cu un jet de apă cu debit ~ 7 l/min, dat de un orificiu cu diametrul ~ 1 cm, aflat la distanţă de 2—3 cm de ţesătura sitei, timp de 15 min. Reziduul se adună la marginea sitei de unde cu ajutorul pisetei este trecut, prin intermediul unei pîlnii, pe un creuzet G-3, şi filtrat la trompa de apă.

Pulbere de prăfuit cu DDT (varianta *A*)

Creuzetul cu reziduu este supus extracţiei cu circa 20 ml acetonă (în aparatură conform STAS 116-1949) timp de minimum 2 ore ; după aceea, creuzetul cu ingredient insolubil — în prealabil uscat cîteva minute — este cîntărit. Soluţia se aduce la balon cotat de 50 ml şi se ia o parte alicotă pentru determinarea clorului labil, conform normelor OMS-1957 [12].

Părţii alicote de soluţie i se adaugă 20 ml soluţie alcoolică de KOH 1*n* şi se lasă în repaos timp de 15 min la 20—25°C. Se adaugă 50 ml apă distilată şi 20 ml soluţie HNO_3 2*n*, după care se titrează imediat ionul clor, volumetric sau potenţiometric.

Reziduul total pe sita respectivă este exprimat de relaţia :

$$RT\% = \left[(M_1 - M_2) + \left(\frac{0{,}003545.N.f.c.}{p}\right) \right] \frac{100}{a},$$

din care substanţa activă este :

$$SA\% = \frac{0{,}3545.N.f.c.}{P.R.T}\,!$$

notaţiile utilizate reprezintă :

M_1 — greutatea creuzetului G-3 cu ingredient insolubil după extracţie, g ;

M_2 — greutatea creuzetului G-3 gol, g;
a — greutatea probei pentru analiză, g;
N — cantitatea de $AgNO_3$ 0,1 n folosită pentru titrarea volumului total din balonul cotat, ml;
f — factorul soluției $AgNO_3$;
P — conținutul de clor labil determinat al substanței active tehnice inițiale, %;
c — concentrația substanței active tehnice inițiale, %.

Pulberi de prăfuit cu HCH (varianta *A*)

Creuzetul cu reziduu este supus extracției cu acetonă, după care extractul este adus la balon cotat, ca și în cazul pulberilor de prăfuit cu DDT, determinîndu-se clorul labil conform normelor OMS-1957 [12]. Părții alicote de soluție i se adaugă 50 ml soluție alcoolică de KOH 0,5 n și se refluxează timp de 30 min. După răcire se adaugă 20 ml soluție HNO_3 2 n și se titrează imediat ionul clor, volumetric sau potențiometric.

Reziduul total pe sita respectivă și substanța activă respectivă se calculează prin aceleași formule ca în cazul pulberilor cu DDT.

Pulbere de prăfuit cu HCH+DDT (varianta *B* cu extracție)

Creuzetul cu reziduul de la cernerea umedă se usucă pînă la greutate constantă (M_1), obținîndu-se reziduul uscat, compus din ingredient mineral + DDT și HCH substanțe active.

Reziduul total pe sita respectivă este exprimat de relația:

$$RT\,\% = \left(\frac{M_1 - M_2}{a}\right) 100 \cdot$$

Creuzetul este supus extracției cu acetonă (în aparatură conform STAS 116-1949), apoi — după o prealabilă uscare de cîteva minute — este cîntărit. Conținutul în HCH sau DDT din soluția de acetonă poate fi determinat printr-una dintre metodele cunoscute.

Cantitatea de substanță activă (HCH + DDT) față de reziduul total (RT) este dată de:

$$SA\,\% = (M_1 - M_3)\frac{100}{RT},$$

iar notațiile utilizate reprezintă:
M_1 — greutatea creuzetului G-3 cu reziduul total, g;
M_3 — greutatea creuzetului G-3 cu ingredientul mineral, g.

Pulbere umectabilă Merfazin (varianta *B* cu solubilizare)

Proba de circa 5 g, compusă din clorură de fenil-mercur ca substanță activă, caolin ca suport și fracțiune aromatică petroliferă sulfonată ca agent activ, cu adaos de clei de oase ca adeziv, este agitată timp de 10 min, după suspendare în 100 ml apă. Suspensia este trecută cu ajutorul unei pisete pe una dintre sitele normalizate DIN și spălată cu jet de apă; apoi este adusă pe un creuzet filtrant G-3. Creuzetul este spălat de două ori, cu cîte 5 ml acetonă; după o prealabilă uscare, este cîntărit, obținîndu-se reziduul uscat compus din caolin și clorură de fenil-mercur. Mercurul total din reziduu se determină printr-una dintre metodele cunoscute — de exemplu prin solubilizare în sulfură de sodiu [20]. În acest scop, creuzetul cu reziduu este fiert ~ 30 min cu 50 ml soluție saturată de Na_2S; apoi, creuzetul este scos și spălat — întîi cu cîțiva ml soluție saturată Na_2S fierbinte și apoi cu apă. Dacă este cazul, soluția obținută este filtrată, apoi HgS se precipită cu soluție H_2SO_4 1 : 2, folosind un exces de 50 ml. După filtrare și spălare cu apă, precipitatul este readus în soluție prin fierbere cu 25 ml H_2SO_4 conc. și 10 g KNO_3, pînă nu se mai observă formare de vapori roșii-bruni. După răcire și diluare cu 150 ml apă și îndepărtarea excesului de HNO_3 cu cîteva picături de soluție saturată $KMnO_4$ — urmată de repaus 5 min — soluția este decolorată cu soluție de alaun feroamoniacal 20% și titrată la rece cu soluție 0,1 n KSCN sau NH_4SCN.

1 ml soluție KSCN 0,1 n se titrează 0,01003 g Hg.

Reziduul total pe sita respectivă este dat de relația:

$$RT\,\% = \left(\frac{M_1 - M_2}{a}\right) 100$$

în care se găsesc $\frac{p \cdot 100}{P}$ grame substanță activă, ceea ce în procente față de reziduul total reprezintă:

$$SA\,\% = \frac{p}{P.RT}\,10\,000,$$

notațiile noi utilizate reprezintă:
p — cantitatea de Hg determinat, g;
P — conținutul de mercur total determinat al substanței active inițiale, %.

Metoda de determinare a diametrului maxim și a reziduului prin cernere umedă a fost verificată în laborator, folosind o serie de produse pesticide, atît indigene cît și străine. În tabela 1 sînt redate cele mai reprezentative rezultate ale acestor determinări.

Tabela 1

Nr. crt.	Produsul	Probă. g	Sita DIN. nr.	SA, %	RT%
1	Diditan 5%	5,0011	0,071	14	15,7
	Diditan 5%	5,0001	0,071	14	15,3
	Diditan 5%	5,0002	0,063	16,9	17,5
	Diditan 5%	5,0003	0,063	16,2	17,3
2	Hexatox 1,5	5,2075	0,071	67,6	13,8
	Hexatox 1,5	4,0627	0,071	68,5	13,6
3	Hexatox 1,5	5,0109	0,071	59.5	10,7
	Haxatox 1,5	5,0020	0,071	58,7	10,2
4	Hexatox 3	5,1980	0,071	72,0	12,8
	Hexatox 3	5,3441	0,071	71,5	12,9
5	Hexatox 3	5,3691	0,071	71,7	13,4
	Hexatox 3	5,4774	0,071	72,5	13,6
6	Detox 5	5,4952	0,071	4,9	6,8
	Detox 5	5,1881	0,071	5,1	7,0
7	Detox 5	5,8185	0.071	4,3	6,8
	Detox 5	6,2950	0,071	4,7	6,8
8	Duplitox 3+5	5,4321	0,071	4	11,6
	Duplitox 3+5	5,2311	0,071	4,6	12,3
9	Merfazin	4,7212	0,071	18	5
	Merfazin	4,9871	0,071	18,6	5,3

Notă. Hexatox pulbere de prăfuit conţine HCH tehnic cu 12% izomer.

Duplitox pulbere de prăfuit conţine lindan şi DDT.

Concluzii

A fost pusă la punct o metodă de determinare a diametrului maxim şi a reziduului prin cernere umedă, aplicabilă la pulberi pesticide de prăfuit şi umectabile.

Spre deosebire de metodele uzuale, utilizate în practica industrială sau indicate de literatură, procedeul descris prezintă avantajul de a fi mai precis; modul de lucru este simplu şi nu necesită aparatură specială. Condiţiile de lucru realizate sînt mai apropiate de condiţiile de pe teren.

Metoda permite determinarea conţinutului de substanţă activă în reziduu, ceea ce constituie un indiciu preţios pentru aprecierea eficacităţii biologice.

La efectuarea acestei lucrări şi-au dat concursul tov. C. Ciocan şi Marcela Dumitru.

BIBLIOGRAFIE

1. Bratu Em. A., Operaţii şi utilaje în industria chimică, vol. I, Edit. Tehnică, Buc., 1960.
2. Kasatkin A. G., Procese şi aparate principale în tehnologia chimică (traducere din limba rusă după ed. V). Edit. Tehnică, 1953; Ediţia VI în limba rusă, 1955.
3. Paulian Fl. şi colab., Protecţia plantelor, Ed. Agrosilvică de Stat, Buc., 1959.
4. Busvine J. R., A critical review of the techniques for testing insecticides, Edit. Commonwealth institute of Entomology, London, 1957.
5. NIUIF, Dusti, emulsii, i smacivaiusciesia poroşki organiceskih insektofungnitidov (NIUIF-Vipusk 165).
6. Turich M. L., Ghighiena i Sanitaria 1955, *2*, p. 50—51.
7. Batel W., Chemie Ing.-Technik 1956, 2, p. 81—87.
8. Postov N. E., Fizico-himiceskie svoistva zernistîh i poroşkoobraznîh himiceskih produktov. Edit. Academ. Nauk SSSR, 1947.
9. * * *, STAS 3282-52, Terenul de fundaţie, Analiza granulometrică.
10. Friedrich W., Staub 1957, 50, p. 385—401.
11. Petraşcu S. şi Ilie M., Studii şi cercetări de chimie, 1957, nr. 3, p. 389.
12. * * *, Normes pour les pesticides, Organisation mondiale de la santé, Génève, 1957.
13. Gooden E. L., Journal of the AOAC 1954, 1, p. 639.
14. Gooden E. L., Journal of the AOAC 1957, 3, p. 745.
15. * * *, Brevet DAS 1043040, 50*d*, 6/30, H 18318, (Staub 1959, I, p. 16).
16. Lauer O., Staub 1958, nr. 10, p. 306—309.
17. Müller E., Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Band 1/2, Allgemeine Laboratoriumspraxis II, 1959 Cap.: Zerkleinern, Sieben, Sichten, Kornanalyse Rumpf H., Lange T. şi Stroh W.
18. * * *, Farbe und Lack 1959, nr. 11, p. 523.
19. Mitrofanov A., Încercări de preparare a minereurilor. Edit. Ştiinţifico-tehnică de Stat a Literaturii din domeniul siderurgiei şi a metalurgiei neferoase, Moscova 1950 (traducere din limba rusă IDT).
20. Sporek K., The Analyst 1956, nr. 8, p. 474.

CROMATOGRAFIE EXPERIMENTALĂ DE GAZE

II. PRINCIPIILE TEORETICE ALE CROMATOGRAFIEI DE GAZE

D. Săndulescu

1. Datele caracteristice ale analizei cromatografice pot fi reprezentate prin valorile timpului de reţinere, sau, în general, prin valorile volumelor de reţinere, deci prin volumele de gaz purtător necesare eluării benzii de concentraţie maximă a componenţilor din proba de cercetat. Se pot defini următoarele mărimi necesare prezentării datelor cromatografice :

V_R — volumul de reţinere (real) al componentului, corespunzător instalaţiei respective, care are şi volume moarte în afară de coloana de separare ;

V_M — volumul de reţinere (real) al unui gaz inert în raport cu faza staţionară ;

V_r şi V_m — volumele de reţinere exacte, pentru component, respectiv gaz inert, care se referă numai la contribuţia coloanei de separare ;

$V'_R = V'_r$ — volumul de reţinere referit la gazul inert, deci calculat de la vîrful de eluţie al gazului inert.

Figura 1 ilustrează definirea acestor mărimi pe o cromatogramă obţinută cu un detector diferenţial.

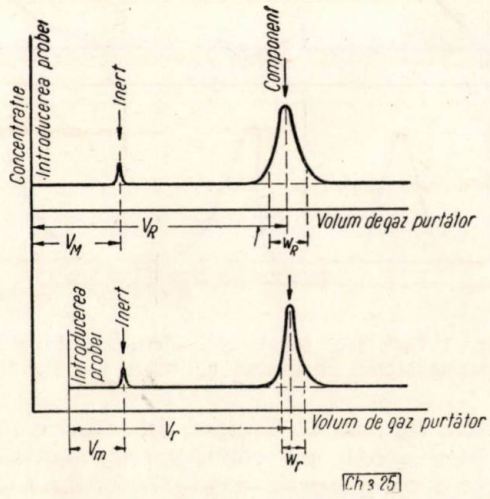


Fig. 1. Datele caracteristice ale eluţiei cromatografice.

Trebuie remarcat că deplasarea gazului purtător în coloană impune apariţia unei diferenţe de presiune la capetele coloanei, diferenţă rezultată din contribuţia a doi factori : viscozitatea dinamică a gazului şi rezistenţa la curgere prin materialul de umplutură. În condiţii izoterme, considerînd că gazul purtător are o comportare de gaz perfect, şi considerînd că, în ansamblu, curgerea este laminară şi unidirecţională, presiunea p la distanţa x în coloana de lungime L variază între limitele p (intrare, $x = o$) şi p_e (ieşire, $x = L$) conform ecuaţiei :

$$\frac{x}{L} = \frac{(p_i/p_e)^2 - (p'/p_e)^2}{(p_i/p_e)^2 - 1}$$

Presiunea medie în coloană este dată de ecuaţia generală de definire a mediei :

$$\bar{p} \equiv \frac{\int p\,dx}{\int dx} = \frac{2}{3} p_e \frac{(p/p_e)^3 - 1}{(p_i/p_e)^2 - 1} = \frac{p_e}{j}$$

Timpul necesar gazului purtător să parcurgă coloana cu volumul liber pentru gaz, v, cu un debit D, este :

$$t_m = \frac{v}{D_j},$$

Această ecuaţie permite calculul volumului de gaz v din coloană prin măsurarea experimentală a mărimilor t_m, D şi j.

Volumul limită (corectat) de reţinere se calculează astfel prin ecuaţia $V^\circ_R = jV_R$, iar volumul absolut de reţinere prin ecuaţia :

$$V_N = jV'_R$$

Volumul specific de reţinere este referit la 1 gram de fază staţionară în condiţii normale de temperatură :

$$V^\circ_g = \frac{V_N}{m\ (\text{g fază staţionară})} \cdot \frac{273}{T\ (^\circ\text{K, coloană})}$$

Factorul de separare între doi componenţi, A şi B, este dat de raportul între volumele de reţinere :

$$\alpha = \frac{(V_R)_B}{(V_R)_A}.$$

Bazele vîrfurilor de eluţie sînt indicate în figura 1 (w_R pentru baza reală şi w_r pentru baza exactă) ; ele sînt determinate prin intersecţiile liniei de bază cu tangentele în punctele de inflexiune la curbele de eluţie.

Coeficientul de separare (sau separarea) s este definit prin expresia :

$$p = \frac{(V_R)_B - (V_R)_A}{\frac{(w_R)_A + (w_R)_B}{2}}.$$

Pentru o separare completă, $s \geqslant 1$; determinările cantitative se pot însă extinde, într-o oarecare măsură, chiar şi la separări inferioare unităţii — lucru care se va discuta ulterior, în legătură cu aplicarea *c.g.* în analiza cantitativă (fig. 2).

2. Problema teoretică a *c.g.* este stabilirea relaţiilor între parametrii experimentali (presiunea, temperatura, natura gazului purtător. natura componenţilor, natura fazei staţionare) şi posibilităţile de separare ale coloanei.

În cromatografia de gaze intervin următoarele fenomene elementare : echilibre de adsorbție și absorbție a componenților între faza staționară și faza gazoasă (purtătoare), transferul de masă între cele două faze, difuzia și convecția. Aceste fenomene pot fi exprimate în-

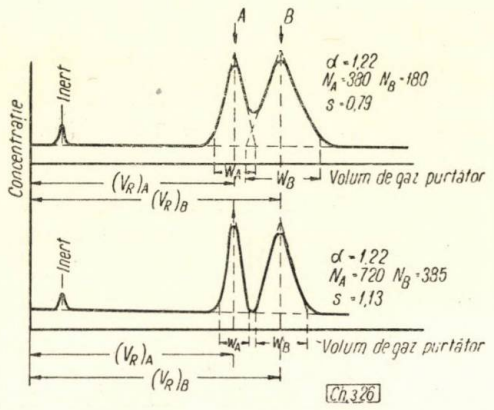


Fig. 2. Cromatogramele unui amestec binar care arată efectul numărului de talere teoretice și al separării pentru o anumită valoare a factorului de separare.

tr-o formă matematică și se poate stabili astfel teoria separării cromatografice ; cu toate că nu se cunoaște încă o teorie unitară a fenomenelor de separare cromatografică, interpretarea unor elemente teoretice esențiale permite analistului să-și stabilească cîteva criterii raționale pentru alegerea condițiilor experimentale.

În această lucrare nu vom expune o teorie generală și exactă a separării cromatografice, teorie care ridică dealtfel nenumărate dificultăți matematice ; ne vom limita la o teorie simplificată care — conform scopului acestei serii de articole — să constituie un ajutor imediat în aplicarea cromatografiei de gaze.

3. În primul rînd trebuie remarcat, așa cum s-a menționat și în prima parte*, că separarea cromatografică este bazată pe o repartiție diferită a substanțelor între două faze. Raportul între concentrațiile de echilibru ale substanței repartizate între cele două faze poartă denumirea de coeficient de repartiție și rezultă din aplicarea egalității potențialelor chimice ale componentului în cele două faze la echilibru**. În cromatografia de gaze, acest coeficient de repartiție se exprimă prin raportul numărului de molecule (moli) în unitatea de volum a celor două faze.

Deoarece în *c.g.s.* suportul nu poate fi considerat omogen, coeficientul de repartiție se exprimă prin raportul între numărul de molecule pe unitatea de masă de suport și unitatea de volum a fazei mobile.

Coeficientul de repartiție H poate fi constant (la temperatură constantă), deci independent de concentrație sau variabil cu concentrația din faza mobilă. Figura 3 ilustrează aceste cazuri : liniaritatea izotermei H = constant (fig. 3 *a*) și neliniaritatea izotermei (fig. 3 *b* și *c*).

Curbele de eluție corespunzătoare sînt reprezentate în figura 3 *d, e, f* ; vîrful corespunzător liniarității *(d)* este perfect simetric, vîrful de eluție *(e)* are o asimetrie cu „front" drept și „coadă" lungă și invers, vîrful *(f)* are un front întins și o coadă scurtă.

În general, *c.g.l.* corespunde la izoterme liniare iar *c.g.s.* la izoterme neliniare. În scopuri analitice, vîrfurile de eluție trebuie să fie simetrice ; se admite o oarecare asimetrie, numai în cazurile cînd deformarea nu este prea accentuată.

Se consideră un amestec de componenți gazoși M_0, M_1, M_2 care se deplasează cu o viteză constantă de-a lungul coloanei (presupunînd o presiune medie $\bar{p}$ în coloană) ; coeficienții de repartiție a componenților — care reprezintă numărul de molecule din faza staționară pentru fiecare moleculă din faza gazoasă — sînt, în ordine crescătoare, K_0, K_1, K_2. Se consideră $K_0 = 0$; deci, componentul M_0 nu este practic absorbit ; timpul necesar parcurgerii coloanei

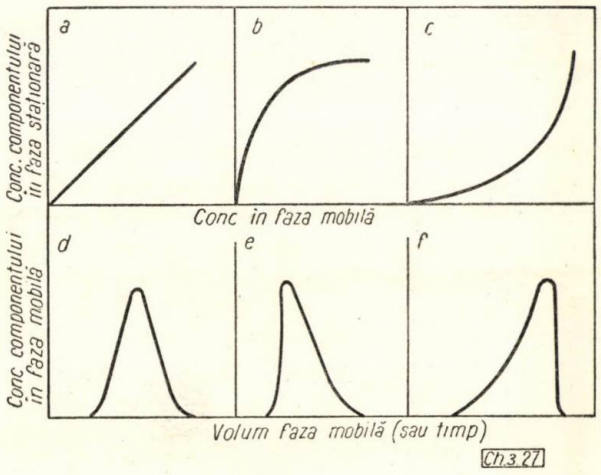


Fig. 3. Cele trei forme ale vîrfurilor de eluție corespunzătoare izotermelor liniare sau neliniare.

de către M_0 este t_0. Timpul de reținere (corespunzător benzii de concentrație maximă) al celorlalți componenți crește în ordinea coeficienților K_i, conform ecuațiilor :

$$t_1 = (1 + K_1)\, t_0$$
$$t_2 = (1 + K_2)\, t_0$$

Valoarea factorului de întîrziere R_F se definește prin raportul :

$$R_F = \frac{\text{viteza de deplasare a benzii de conc. maximă a componentului}}{\text{viteza de deplasare a benzii de gaz inert (viteza gazului purtător)}}$$

* Revista de Chimie, 1961, 1, p. 31.

** Calcule și probleme de chimie fizică, vol. I, p. 418, Edit. Tehnică, 1959.

Se obţine imediat pentru componentul i :

$$R_F = \frac{\frac{1}{(1+K_i)\,t_o}}{\frac{1}{t_o}} = \frac{1}{1+K_i} = \frac{u_i}{u_M}$$

în care : u_i şi u_M reprezintă vitezele liniare de deplasare (zonele de concentraţie maximă).

Notînd cu a, secţiunea liberă medie în coloană ($a = \frac{v}{L}$), deoarece $u_M = \frac{D}{a}$ şi $u = \frac{L}{t_R}$, se obţine :

$$t_R = \frac{v}{D}(1+K) = \frac{v}{D}\left(1 + H\frac{V_L}{v}\right);$$

pentru volumul de reţinere (limită) :

$V_r^* = HV_L + v$;

V_L reprezintă volumul fazei staţionare. În general, $K \gg 1$ şi $V_R^* = HV_L$.

Volumul de reţinere specific măsurat la temperatura şi presiunea coloanei este deci legat de solubilitatea componentului sau de coeficientul de repartiţie H, prin ecuaţia :

$$V_g(T_1\,\bar{p}) = \frac{H}{\rho},$$

ρ fiind densitatea fazei lichide.

Pentru valoarea V_g° se poate scrie :

$$V_g^\circ = \frac{1}{\gamma_{p^\circ}} \cdot \frac{22400\,\bar{p}}{M_s},$$

observînd că 22400 ml mol^{-1} reprezintă volumul molar al gazului perfect în condiţii normale şi notînd cu $\bar{p}$ presiunea din coloană, cu p° presiunea de vapori a componentului pur la temperatura coloanei, cu γ coeficientul de activitate al componentului dizolvat în faza staţionară ($\gamma = 1$ pentru substanţa pură) iar cu M_s, masa moleculară a fazei staţionare.

Se obţine în continuare, prin derivare, în raport cu $1/T$:

$$\frac{d\ln V_g^\circ}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{d\ln p^\circ}{d(\frac{1}{T})} - \frac{d\ln\gamma}{d(\frac{1}{T})} =$$

$$= \frac{1}{R}\left[L_{vap} - \Delta H_m\right] = -\frac{\Delta H_s}{R}$$

în care L_{vap} reprezintă entalpia molară de vaporizare, $\triangle H_m$, entalpia molară de amestec iar ΔH_s, entalpia de dizolvare a componentului în faza staţionară.

R este constanta generală a gazului perfect. În cazul sînd substanţele unei serii omologe formează soluţii ideale cu faza staţionară ($\triangle H_m = 0$), log V_g° corespunde log p° şi deci diferenţele între volumele de reţinere se datoresc numai diferenţelor de presiune de vapori, iar separarea cromatografică este echivalentă unei distilări eficace.

4. În *c.g.* viteza de deplasare a fazei mobile este atît de mare încît, în general, atingerea echilibrului de repartiţie nu este admisibilă. Teoriile simplificate ale cromatografiei pot admite izoterme liniare şi neliniare; cromatografia poate fi ideală dacă se poate admite un transfer rapid de masă între faza staţionară şi faza mobilă (coeficienţii de transfer de masă pot fi consideraţi infinit de mari) şi o difuziune longitudinală nulă, sau poate fi neideală, dacă nu se pot admite asemenea presupuneri simplificatoare.

Teoriile *c.g.l.* corespund astfel unor modele de cromatografie liniară şi neideală : vîrfurile de eluţie obţinute experimental se apropie de forma curbei lui Gauss (fig. 1 şi 2).

Una dintre teoriile cromatografiei se bazează pe analogia principială dintre separarea cromatografică şi distilare sau extracţie : se poate aplica astfel noţiunea de taler teoretic (teoria talerelor a *c.g.l*). Prin taler teoretic se înţelege o secţiune de coloană necesară vaporilor să atingă compoziţia corespunzătoare echilibrului cu soluţia lichidă de concentraţie medie a secţiunii respective. Fiecare trecere printr-o asemenea secţiune reprezintă deci o atingere a compoziţiei de echilibru gaz-lichid.

Separarea pe întreaga coloană depinde astfel de separarea corespunzătoare fiecărui taler (deci de volatilitatea relativă a componenţilor definită prin raportul presiunilor de vapori) şi de numărul de talere teoretice N.

Factorul de separare α definit mai sus este funcţie de natura componenţilor care trebuie separaţi şi de temperatura de lucru, iar numărul de talere teoretice depinde de vitezele de difuziune în cele două faze, de grosimea stratului lichid, de uniformitatea umpluturii, de natura gazului purtător şi de viteza de curgere. N creşte cu lungimea coloanei şi descreşte cu mărimea diametrului coloanei.

Cromatogramele obţinute experimental, în absenţa unor deformări datorite sistemelor de detecţie şi înregistrare, permit evaluarea efectelor corespunzătoare acestor mărimi; forma vîrfurilor este legată de numărul de talere teoretice. Cu cît vîrful de eluţie este mai ascuţit, cu atît N va fi mai mare, conform ecuaţiei :

$N = 16\left(\frac{V_R}{w_R}\right)^2$, relativ la un component (fig. 1).

În principiu, o bună separare între doi componenţi se poate obţine prin utilizarea unei coloane cu o bună selectivitate, deci prin alegerea unei faze staţionare cu o interacţiune ridicată cu unul dintre componenţi, sau prin stabilirea unor anumite condiţii experimentale care să permită atingerea unui număr mare de talere teoretice (fig. 2).

De multe ori, N este denumit şi eficacitatea coloanei cromatografice (în raport cu componentul respectiv). Trebuie remarcat că valoarea unei analize *c.g.* este exprimată într-o formă mult mai potrivită prin separarea s decît prin N, deoarece s reprezintă geometric posibilită-

țile de determinare a componenților probei de analizat. În unele cazuri, între coeficientul de separare s și entalpia liberă de separare există o relație liniară, ceea ce arată că fenomenele de separare sînt dominate de echilibrele de repartiție gaz-faza staționară.

Înălțimea echivalentă unui taler teoretic (h = *IETT* sau *HETP*) este obținută prin împărțirea lungimii coloanei la N.

În stabilirea condițiilor de lucru, pentru caracterizarea coloanei *c.g.* vor fi utilizate ambele mărimi, N și s. Conform acestei teorii, cromatografia este deci determinată de termodinamica procesului de separare.

O dezvoltare a teoriei talerelor teoretice conduce la o relație între factorul de separare, numărul de talere teoretice și puritatea fiecărei fracțiuni separate de coloana cromatografică. Diagrama din fig. 4 ilustrează această relație și permite determinarea imediată a lui N pentru un anumit factor de separare α și pentru un anumit grad de puritate exprimat prin :

$$\eta \frac{m_1^2 + m_2^2}{2\, m_1\, m_2},$$

în care η este fracțiunea de impuritate în cele două fracțiuni separate, iar m_1 și m_2 sînt numerele de moli ai celor doi componenți.

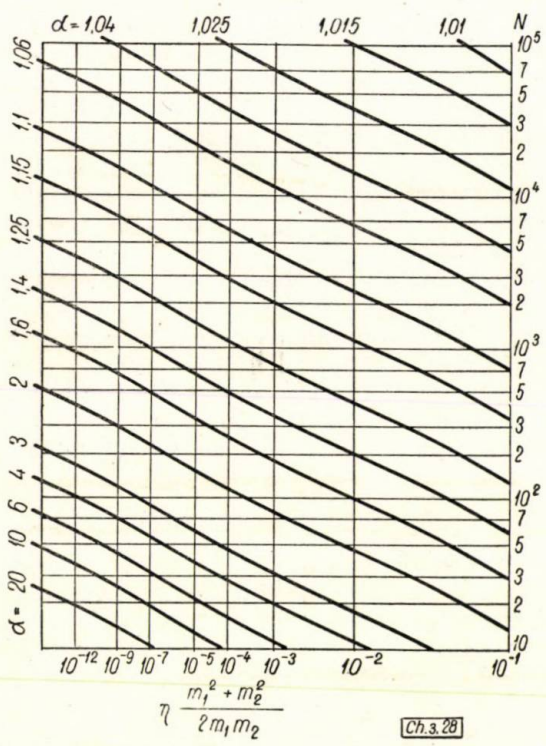


Fig. 4. Relația dintre factorul de separare, puritate și numărul de talere teoretice.

Astfel, pentru doi componenți care au un factor de separare α = 1,25 (raportul între volumele de reținere este egal cu volatilitatea relativă a componenților la temperatura coloanei în cazul unor soluții ideale cu faza staționară), dacă $m_1 = m_2$, se obține pentru o purificare pînă la 1% (deci $\eta = 10^{-2}$) un număr de talere teoretice N = 430. Dacă dorim o mărire a purității pînă la limita de 10^{-4}, N devine egal cu 1 100 talere.

Dacă raportul $m_1 : m_2$ = 0,1, pentru o puritate de $\eta = 10^{-2}$ abscisa are valoarea de $5{,}10^{-2}$, iar pentru $\eta = 10^{-4}$ valoarea de 5.10^{-4} : se determină N = 220, respectiv 800 talere teoretice.

Diagrama arată că pentru separarea unor substanțe cu volatilități relative foarte apropiate de unitate sînt necesare coloane foarte lungi, chiar imposibil de realizat. Din această cauză se impune experimental alegerea unei faze staționare care să dea un factor de separare mai mare, preferabil $\alpha > 1{,}1$. Criteriul de alegere a acestei faze staționare va fi discutat ulterior.

O comparație simplă între numărul de talere teoretice pentru o anumită separare între doi componenți prin distilarea fracționată (în contracurent) și prin *c.g.* se face prin ecuațiile aproximative.

N_{dist} lg (volatilitate relativă) = 2,93 și

$$N_{c.g.} = \left[\frac{2\, s\, (\alpha + 1)}{\alpha - 1} \right]^2,$$

$N_{c.g.}$ este aproximativ egal cu N^2_{dist}.

Un alt mod de tratare teoretică a separării *c.g.l.* este bazat pe un model de coloană continuă în care au loc fenomene de transfer de masă între cele două faze și fenomene de difuziune (teoria *c.g.* bazată pe viteza de transfer și difuziune). Această teorie stabilește o relație între h — înălțimea echivalentă a talerului teoretic — și condițiile experimentale de lucru.

Într-o formă simplificată, valoarea lui h este dată de :

$$h = \underbrace{2\lambda d}_{\text{dif. longitudinală}} + \underbrace{\frac{2\gamma D_g}{u_m}}_{\text{dif. moleculară}} +$$

$$+ \frac{8\, k}{\pi^2 (1+k)^2} \frac{\delta}{D_l} u_m =$$

efectul neatingerii echilibrului datorită umpluturii (rezistența la transfer de masă)

$$= A + \frac{B}{u} + Cu$$

Primul termen se referă la difuziunea datorită trecerii gazului prin umplutura coloanei ; λ este o caracteristică a umplerii coloanei, iar d este diametrul mediu al particulelor de umplutură. Prin reducerea lui d, A scade ; λ este micșorat printr-o uniformitate de dimensiuni a particulelor și o umplere ordonată a coloanei.

Al doilea termen se referă la difuziunea moleculară ; γ este un coeficient care depinde de forma spațiilor libere dintre particule,

iar D_g este coeficientul de difuziune al componentului în gaz. Acest efect este micşorat cu creşterea masei moleculare a gazului purtător şi prin creşterea presiunii în coloană : creşterea temperaturii implică şi o mărire a acestui termen.

Al treilea termen se referă la contribuţia rezistenţei la transferul de masă la înălţimea talerului teoretic. Prin micşorarea grosimii filmului de lichid δ (deci micşorarea cantităţii de fază lichidă) această contribuţie se reduce.

Coeficientul de difuziune în lichid D_l depinde de viscozitatea lichidului fazei staţionare ; în unele cazuri, creşterea temperaturii are ca efect o creştere a eficacităţii (micşorarea lui h) prin micşorarea viscozităţii ; deoarece K şi D_l sînt însă micşorate prin creşterea temperaturii, această creştere are în general ca efect o scădere a eficacităţii coloanei.

Se observă că, pe cînd primul termen este independent de viteza gazului (u_m), ceilalţi doi termeni depind de u_m, unul scăzînd cu creşterea vitezei iar celălalt crescînd proporţional cu viteza. Dacă toţi factorii sînt constanţi, există o valoare optimă a vitezei care corespunde unui h minim şi deci unei eficacităţi maxime a coloanei (pentru $\frac{dh}{du_m} = 0$ corespunde $u_m\,(\text{optim}) = \left(\frac{B}{C}\right)^{\frac{1}{2}}$. Tabela 1 cuprinde cîteva rezultate obţinute prin aplicarea teoriei vitezei de difuziune şi transfer.

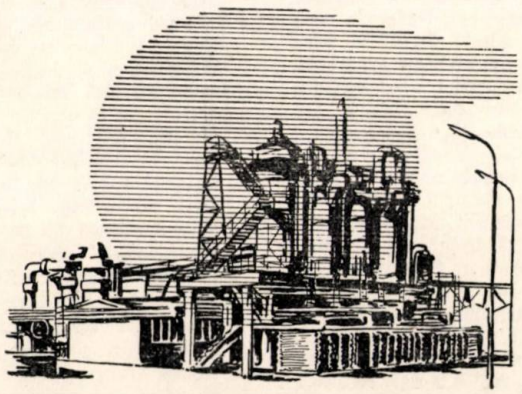
Într-o formă mai completă a acestei teorii, coeficientul C trebuie să se refere şi la difuziunea prin porii materialului şi la difuziunea din lichid în gaz şi invers. Această teorie interpretează lărgirea vîrfurilor de eluţie prin cinetica fenomenelor care intervin la trecerea componenţilor prin coloana de separare ; alegerea condiţiilor experimentale ale separării *c.g.* — care va fi explicată ulterior — are ca bază teoretică această ecuaţie a înălţimii echivalente talerului teoretic.

Ecuaţia a fost verificată experimental în ceea ce priveşte efectul tuturor parametrilor obişnuiţi ai analizei *c.g.*

Tabela 1

EFECTUL MODIFICĂRILOR PARAMETRILOR EXPERIMENTALI ASUPRA EFICACITĂŢII COLOANEI

Modificările :	*Efectul asupra lui h*
Materialul de umplutură	
reducerea dimensiunilor particulelor	descreştere, dar probabil că există un optim pentru o anumită dimensiune
mărirea densităţii aparente	efect greu de prevăzut
Gazul purtător	
creşterea masei moleculare	descreştere
creşterea presiunii	descreştere
creşterea vitezei	o valoare minimă la o viteză optimă
Temperatura	
creştere	în general creştere
Lichid	
descreşterea cantităţii	descreştere
descreşterea viscozităţii	descreştere
creşterea lui H (solvent mai bun)	descreştere



DOZAREA COLORIMETRICĂ A PROCAIN-PENICILINEI ÎN PREZENȚA ALTOR ANTIBIOTICE

Ing. W. Unterman
Serviciul de cercetări al Fabricii de antibiotice Iași

Dozarea procain-penicilinei în prezența altor antibiotice este uneori necesară în procesul tehnologic (unde este prezentă și penicilina G nereacționată), cît și în analiza unor asociații de antibiotice cum este omnamicina.

Literatura de specialitate cuprinde o serie de metode pentru dozarea procain-penicilinei [1-8]. Unele dintre aceste metode sînt însă, fie nespecifice [5 6,7,8], fie că dozează procain-penicilina în mod indirect, prin metode complicate, atunci cînd aceasta este asociată cu penicilina G [4].

Mai avantajoase — pentru cazul cînd procain-penicilina este însoțită de alte antibiotice — apar procedeele bazate pe dozarea specifică a novocainei din procain-penicilină. Astfel, Bessot [2] dozează gravimetric novocaina din procain-penicilină cu acid silico-wolframic, iar Ashley și Lees [1] dozează procain-penicilina printr-o metodă colorimetrică, folosind cuplarea procainei cu *N*-(1-naftil)-etilendiamină. Chiriac și Popescu [3] au dozat novocaina prezentă în exces în procain-penicilină cu ajutorul *p*-dimetilaminobenzaldehidei.

Dintre aceste procedee, mai avantajos apare acesta din urmă, care a fost adaptat pentru dozarea procain-penicilinei în prezența altor antibiotice. Autorii citați folosesc precipitarea cu eter a complexului colorat care se formează, pentru a îndepărta excesul de reactiv. Pentru determinări precise, autorii recomandă extracția novocainei cu apă, înainte de efectuarea analizei.

Partea experimentală

Stabilirea condițiilor de hidroliză. Deoarece — spre deosebire de reacția novocainei — reacția procain-penicilinei cu *p*-dimetilaminobenzaldehida este negativă, este necesară prealabila hidroliză a procain-penicilinei.

Încercări preliminare au arătat că în prezența HCl 0,1 *n* extincțiile probelor colorimetrate sînt mai mari decît atunci cînd se folosește HCl *n* (acesta producînd, probabil, o descompunere parțială a novocainei). Probe de hidroliză efectuate în diferite condiții au arătat că prin fierbere pe baie de apă se descompune o parte din novocaină. Probele păstrate timp de 1—2 min la temperatura camerei, înainte de adăugarea reactivului, au prezentat extincțiile maxime, încît în următoarele experiențe, s-a păstrat această durată de hidroliză.

Păstrînd constantă cantitatea de reactiv, s-a variat cantitatea de HCl 0,1 *n* adăugată probelor conținînd 2 ml soluție de procain-penicilină (avînd 375 unități penicilină/ml) și 0,2 ml reactiv, adăugat după două min de la acidulare. Volumul total al probelor a fost adus la 25 ml, după care s-a fotometrat la fotocolorimetrul sovietic ФЭК-М, la 415 mμ, la care extincția este maximă. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

După cum reiese din aceste date, extincția maximă este obținută atunci cînd se folosesc 0,2 ml HCl 0,1 *n* pentru 2 ml soluție de analizat.

Cantitatea de reactiv. Folosind cantități variate de reactiv (diluat cu două părți apă distilată) se constată că intensitatea coloratiei obținute crește cu cantitatea de reactiv adăugată, însă nu într-un raport strict determinat. Pe de altă parte, între anumite limite de concentrație a procain-penicilinei și păstrînd constantă cantitatea de reactiv, între concentrația procainei prezente și intensitatea coloratiei există o proporționalitate. Din acest motiv, în experiențele următoare au fost folosiți 0,2 ml reactiv diluat. La concentrațiile de procain-penicilină folosite există în aceste condiții un exces suficient de reactiv pentru a asigura formarea complexului colorat. Pe baza experiențelor a fost stabilit următorul mod de lucru.

Tabela 1

VARIAȚIA EXTINCȚIEI ÎN FUNCȚIE DE CANTITATEA DE HCl 0,1 *n*

Nr. curent	HCl, ml	Extincția
1	0,1	0,238
2	0,2	0,275
3	0,3	0,270
4	0,5	0,263
5	1,0	0,228

Modul de lucru

Reactivi:

1) 5 g *p*-dimetilaminobenzaldehidă se dizolvă în 96,8 ml alcool etilic, la care se adaugă 3 2 ml H_2SO_4 concentrat. Înainte de utilizare, o parte din reactivul de bază se diluează cu două părți apă distilată.

2) Acid clorhidric 0,1 *n*.

Prepararea curbei etalon. A fost utilizată procain-penicilină purificată avînd 993 U/mg. Dizolvînd în apă distilată o cantitate corespunzătoare din produsul standard, a fost obținută o soluție de 900 U/ml. În 5 balonașe cotate de 25 ml se introduc succesiv 4, 3, 2, 1 și 0,5 ml soluție standard. După tratare cu 0,2 ml HCl 0,1 *n* și după două min cu 0 2 ml reactiv diluat, se aduce la semn cu apă distilată. Se fotometrează la fotocolorimetrul ФЭК-М, pe filtrul albastru, față de apă distilată ca martor. Rezultatele obținute se înscriu pe grafic (fig. 1). În probe repetate s-a constatat că la volume mici din soluția analizată (concentrații scăzute), punctele obținute nu se situează pe dreaptă. Din acest motiv se folosește domeniul de extincție 0,2—0,55.

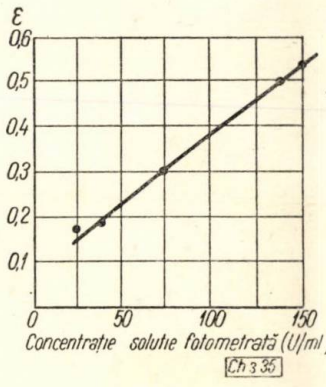


Fig. 1

Dozarea probei. O cantitate de procain-penicilină (pură sau în amestec cu alte antibiotice), cîntărită exact, se dizolvă în apă distilată, încît concentrația soluției să fie 700—900 U/ml; 2—4 ml din această soluție se tratează cu 0,2 ml HCl 0,1 *n*, după care se

lucrează în continuare ca mai sus. Concentrația procain-penicilinei din produsul analizat se calculează după formula:

$$C = \frac{a \cdot 25 \cdot d}{x \cdot g}$$

în care:

C este procain-penicilină (U/mg);
a — concentrația citită pe curbă (U/ml);

Tabela 2

REZULTATELE DOZĂRII PROCAIN-PENICILINEI DIN SOLUȚII DE OMNAMICINĂ

Real, U/ml	Găsit, U/ml	Eroare, %	Eroare medie, %
603,7	630	4,47	3,63
	621	2,8	
	625	3,64	
579	580	0,17	1,15
	587	1,39	
	590	1,9	
477	496	3,99	4,33
	505	5,87	
	492	3,14	

d — diluția probei cîntărite (ml);
g — cantitatea cîntărită (mg);
x — ml luați în lucru.

Pentru exactitatea analizelor se recomandă trasarea curbei etalon la fiecare serie de probe de analizat.

Dozînd procain-penicilină după această metodă, în prezența penicilinei G sare de K, streptomicinei și dihidrostreptomicinei, nu s-au observat perturbări datorite prezenței acestor antibiotice. Metoda a fost aplicată dozînd conținutul de procain-penicilină din omnamicină (tabela 2).

Abaterea medie 3,03%. Durata analizei 10 min.

Concluzii

Metoda prezentată este simplă, rapidă și suficient de precisă. Prezența altor antibiotice nu împiedică dozarea procain-penicilinei.

BIBLIOGRAFIE

1. Ashley M. G. și Lees J. F., J. Pharm. Pharmacol., *6*, 1954, p. 50—54.
2. Bessot L., Ann. Pharm. Franc., *8*, 1950, p. 520.
3. Chiriac C. I. și Popescu F. St., Studii și cerc. științifice (medicină), Acad. R.P.R. Fil. Iași, VIII, nr. 1, 1957, p. 105—109.
4. * * *, Farmacopeea S.U.A., ed. XV.
5. * * *, Farmacopeea Ungară, ed. 1954.
6. Holbrook A., J. Pharm. Pharmacol., *10*, 12, 1958, p. 762—769.
7. Pligin S. G. ș. a., Aptecinoe Delo, *5* (3), 1956, p. 19—22.
8. Tokar G. ș. a., Magyar Kemiai Folyoirat, *61*, (5), 1955, p. 146—149.

ÎMBUNĂTĂȚIREA CALITĂȚII ULEIURILOR SULFATATE

Ing. M. Ceamis

În ultimii ani s-a pus din ce în ce mai mult accentul pe fabricarea unor uleiuri sulfatate care să satisfacă cerințele industriei de pielărie. Folosirea acestor uleiuri se face sub formă de emulsie. Pătrunderea grăsimii în piele are loc prin distrugerea acestei emulsii. Tocmai din acest motiv, stabilitatea emulsiilor la a căror bază stau uleiurile sulfatate are un rol preponderent în procesul de ungere a pieilor [1].

În vederea îmbunătățirii acestor uleiuri, la Institutul de cercetări piele-cauciuc au fost efectuate numeroase lucrări.

S-a confirmat astfel faptul că ungerea pielii se îmbunătățește în cazul cînd uleiul sulfatat conține aproximativ 30% ulei animal. Uleiurile animale cele mai indicate în acest scop sînt uleiul de pește și cel de copite. Experiențele efectuate la ICPC și ulterior la fabrica „Chimica"-Timișoara au dovedit că, deși este un ulei animal, uleiul de focă nu se pretează la sulfatare.

Din cercetările efectuate a mai reieșit concluzia că, pentru a se obține ungeri corespunzătoare, este nevoie ca emulsiile să conțină și o anumită cantitate de ulei nesulfatat, iar cele sulfatate să nu aibă un grad de sulfatare prea ridicat [2].

Pe baza cercetărilor de laborator și a experiențelor efectuate la Institutul de cercetări piele-cauciuc s-a trecut la producția pe scară industrială la fabrica „Chimica"-Timișoara. La ICPC au fost preparate — așa cum reiese din tabela 1 — o serie de compoziții sulfatate, numerotate de la 1 la 7, care au fost apoi folosite experimental la ungerea pieilor.

În încercările practice de ungere (licheruit) efectuate, pieile au avut același grad de neutralizare, aceeași temperatură la neutralizare, vopsire și ungere, aceeași cantitate de colorant; pH-ul final al flotei de ungere a fost, în general, același (6,2-6,4); în toate cazurile s-a folosit la ungere 3% ulei.

Experimentările efectuate au confirmat următoarele:

Uleiul nr. 4 a prezentat greutăți mari la finisaj, în privința lustruirii. De asemenea, au prezentat dificultăți probele unse cu uleiurile nr. 5 și 6 și, în mai mică măsură, probele unse cu uleiul nr. 1.

Uleiul nr. 3 a dat rezultatele cele mai bune, proprietățile organoleptice ale pieilor unse cu acest ulei fiind apreciabile. Din punct de vedere calitativ le urmează pieile unse cu uleiurile nr. 4 și 2. Cele unse cu uleiul nr. 5 au prezentat rezultate nemulțumitoare. În sfîrșit, pieile unse cu uleiul nr. 6 au prezentat caracteristicile cele mai slabe. Încercările efectuate (la retăbăcirea vegetală) cu uleiul nr. 7 au dovedit că uleiul intră ușor în piele și că emulsia sa rămîne stabilă chiar la pH=4.

S-a arătat la început că prin folosirea a circa 30% ulei animal în compoziția uleiurilor sulfatate calitatea acestora se îmbunătățește, în mod deosebit în ceea ce privește ungerea.

Deoarece industria de produse auxiliare pentru pielărie nu dispune însă totdeauna de ulei de peşte, ci în majoritate de ulei de focă, iar uleiul de copite se produce la noi în cantităţi insuficiente, cercetările au fost îndreptate spre noi surse de materie

Tabela 1

COMPOZIŢII SULFATATE FOLOSITE LA UNGEREA PIEILOR

Nr. crt.	Compoziţia amestecului sulfatat folosit la ungere
1	50% ulei de floarea soarelui sulfatat cu 25% acid 50% ulei de peşte sulfatat cu 20% acid
2	35% ulei de floarea soarelui sulfatat cu 22% acid 35% ulei de peşte sulfatat cu 20% acid 15% ulei de floarea soarelui nesulfatat 15% ulei de peşte nesulfatat
3	27,5% ulei de floarea soarelui sulfatat cu 20% acid 27,5% ulei de ricin sulfatat cu 25% acid 35,0% ulei de peşte sulfatat cu 20% acid 5,0% ulei de peşte nesulfatat 5,0% ulei de floarea soarelui nesulfatat
4	65,0% ulei de floarea soarelui sulfatat cu 20% acid 35 0% ulei de peşte nesulfatat
5	40,0% ulei de floarea soarelui sulfatat cu 20% acid 40,0% ulei de peşte sulfatat cu 20% acid 20,0% ulei mineral grupa 102
6	33,3% din uleiul numerotat cu 5 33,3% din uleiul numerotat cu 3 33,3% din uleiul numerotat cu 2
7	45,0% ulei de ricin sulfatat cu 20% acid 25,0% ulei de peşte sulfatat cu 20% acid 10,0% ulei mineral grupa 102 nesulfatat 3,0% ulei de floarea soarelui nesulfatat 2,0% ulei de de peşte nesulfatat 15,0% ulei de floarea soarelui sulfatat cu 20% acid

primă : uleiul de crisalidă obţinut la etubarea cocsurilor viermelui de mătase [3] şi uleiul de copite produs de IRIC Bucureşti.

Sulfatarea uleiului de crisalidă a fost efectuată cu 12% acid sulfuric de 98%, sub amestecare şi răcire

Tabela 2

CARACTERISTICILE ULEIULUI DE CRISALIDĂ SULFATAT

Caracteristici	
Culoare	galben-galben închis
Aspect	lichid-vîscos
Miros	caracteristic
Umiditate, %	18
Grăsimi totale, %	81,3
SO_3 legat organic, %	4,2
Grad de sulfatare	16,5
pH-ul emulsiei 1 : 10	6,2—6,3
Spargerea emulsiei 1:10, ore	sub 2 ore

continuă. Temperatura masei în timpul sulfatării nu a depăşit 18°C. După o postreacţie de două ore, sulfomasa a fost lăsată în repaos pînă a doua zi, cînd s-a efectuat spălarea cu soluţie de clorură de sodiu 14%.

După eliminarea apelor de spălare s-a trecut la neutralizarea cu soluţie de hidroxid de sodiu (d= 1,308), pînă la pH=5,6. Finisarea neutralizării a fost efectuată cu amoniac, la pH=6,2. În tabela 2 se dau caracteristicile uleiului de crisalidă sulfatat.

Rezultatele obţinute la ungerea pieilor de viţel cu un astfel de ulei fiind pozitive, sectorul pielăriei a fost de acord cu folosirea lui în cantităţi cît mai mari, pe măsură ce se va trece la producţia industrială a uleiului de crisalidă.

S-a trecut apoi la studiul sulfatării uleiului de copite indigen produs de IRIC Bucureşti.

Uleiul de copite reprezintă una dintre principalele grăsimi folosite în industria de pielărie. Prin „ulei de copite" trebuie înţeles însă numai uleiul obţinut din glanda interdigitală conţinînd grăsime — situată între oasele piciorului, la bovine şi ovine — precum şi uleiul extras din măduva oaselor mijlocii ale labei piciorului [4].

În cercetările efectuate la ICPC a fost folosit uleiul de copite cu punct de congelare 0°C şi — 5°C produs de IRIC Bucureşti.

Sulfatarea uleiului de copită, atît a celui cu punct de congelare 0°C cît şi a celui de —5°C, a fost efectuată cu 12% acid sulfuric de 94%. Temperatura masei în timpul sulfatării a fost menţinută în jurul a 17°C. Postreacţia a durat patru ore şi a fost efectuată o singură spălare cu soluţie de sulfat de sodiu 14%. Neutralizarea s-a efectuat cu solutie de hidroxid de sodiu 28%, la pH = 5,8-6,0. În tabela 3 sînt date caracteristicile fizico-chimice ale celor două uleiuri de copite sulfatate.

Tabela 3

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ULEIULUI DE COPITE SULFATAT

Caracteristici	Ulei de copite cu punct de congelare	
	0°C	—5°C
Aspect	lichid-vîscos	
Culoare	galben-maro	
Umiditate, %	11,2	9,2
Grăsimi totale, %	82,75	85,0
SO_3 total, %	3,80	3,04
SO_3 legat organic, %	3,50	2,60
SO_3 legat neorganic, %	0,30	0,44
Grad de sulfatare	15	10,8
Stabilitatea emulsiei 1:10, min	43	40
Spargerea emulsiei 1:10, min	67	102
Randament, %	117	115

Observaţii. Materiile grase totale au fost analizate după metoda rapidă, cu tetraclorură de carbon [5].

Concluzii

Cercetările efectuate la ICPC au confirmat faptul că introducerea în amestecul sulfatat a ~ 30% ulei animal sulfatat şi chiar a unor cantităţi de ulei animal nesulfatat îmbunătăţeşte calitatea uleiului folosit la ungerea pieilor.

Uleiul de crisalidă poate înlocui cu succes uleiul de peşte şi pe cel de copite. Dintre uleiurile de copite produse de IRIC Bucureşti poate fi luat în considerare numai uleiul cu punct de congelare de —5°C, întrucît deşi uleiul cu grad de congelare de 0°C

poate fi sulfatat, el poate provoca exudații pe suprafața pielii finite.

Prin respectarea procedeului de sulfatare recomandat de ICPC pentru uleiul de crisalidă și uleiul de copite se pot obține uleiuri sulfatate a căror emulsie să se spargă în condițiile cerute de necesitățile industriei de pielărie. Pentru producerea de ulei sulfatat de calitate necesar sectorului pielărie, Filatura de mătase naturală Lugoj și IRIC București trebuie să treacă la o producție industrială organizată de ulei de crisalidă și ulei de copite. Prin înlocuirea uleiurilor de pește și de copită importate cu ulei de crisalidă și ulei de copită indigen se soluționează, în foarte mare măsură, îmbunătățirea calității uleiurilor sulfatate fabricate în țară și se realizează în același timp economii însemnate.

BIBLIOGRAFIE

1. Ceamis M., Noi tipuri de uleiuri sulfatate pentru tăbăcire. I.D.T., 1957.
2. Ceamis M., Verificarea pe scară industrială a noilor tipuri de uleiuri sulfatate preparate pe baza studiului ICPC (lucrare nepublicată).
3. Săvescu G., Uleiul de crisalide. Rev. de Chimie, *IX*, nr. 5, 1958, p. 272—274.
4. Ceamis M., Unele completări în problema uleiului de copite. Rev. Ind. Ușoară, *IV*, nr. 7, 1957, p. 284—287.
5. Ceamis M. și Kiriţescu A., Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate. Rev. de Chimie, *VII*, nr. 1, 1956, p. 56—57.

ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIA DE REPARTIȚIE GAZ-LICHID A UNOR AMESTECURI DE HIDROCARBURI C_5-C_7

A. Pop, M. Barbul și R. Popescu

Institutul „Petrochim"-Ploiești

Una dintre cele mai eficace și operative metode de analiză a amestecurilor de substanțe volatile este cromatografia de repartiție gaz-lichid. Pînă în prezent au fost efectuate cîteva sute de lucrări asupra acestei metode. Lucrările studiază diferitele lichide de repartiție — faze staționare — în scopul stabilirii selectivității lor în ceea ce privește capacitatea de separare a componenților amestecurilor complexe [1, 2]. In cazul amestecurilor de hidrocarburi, lichidele de repartiție (faze staționare) cu caracter polar — $\beta\beta'$-oxi-, tio-, imino-, -dipropionitril, etilenglicolul, polipropilenglicolul, polietilenglicolii — separă componenții unui amestec în funcție de tipul de structură moleculară, avînd deci o selectivitate pronunțată. Lichidele de repartiție (faze staționare) cu caracter apolar sau foarte slab polar — *n*-hexadecanul (cetan), 2, 6, 10, 15, 19, 23 - hexametil-tetracosanul (squalan), uleiurile de siliconi și diferite alte parafine lichide — separă componenții amestecurilor în ordinea volatilității lor; în raport cu tipurile de structură moleculară, selectivitatea lor este redusă.

Aceste constatări sînt valabile atît timp cît faza solidă-suport este inertă, sau are o activitate neînsemnată. Din acest punct de vedere, suporții cei mai folosiți sînt cei obținuți din kieselgur (diatomit).

Selectivitatea separărilor a fost studiată și pe diferiți absorbanți (substanțe solide cu activitate mică) [3].

Pentru analiza hidrocarburilor parafinice și cicloparafinice din seria C_5—C_7 au fost întrebuințate diferite lichide de repartiție și suporți, folosindu-se pentru amestecuri mai simple o singură coloană. Astfel: coloane cu benzofenonă impregnată pe diatomit [4], trietilenglicol pe silicagel „MSM" sau pe kieselgur [5]. În cazul amestecurilor mai complexe, cromatografierea pe o singură coloană nu este suficientă pentru separarea tuturor componenților, vîrfurile cromatografice ale unora dintre aceștia suprapunîndu-se. In astfel de cazuri se utilizează două coloane cu umpluturi diferite, pentru a caracteriza complet amestecul. Au fost folosite: o coloană cu *n*-hexatriacontan impregnat pe „Celit" asociată cu o coloană cu benzildifenil impregnat tot pe „Celit" [6]; o coloană de cărămidă refractară impregnată cu tritolilfosfat împreună cu o coloană cu dioctilftalat impregnat pe același suport [7]. În alte cazuri au fost necesare trei coloane cromatografice asociate: cărămidă refractară cu 3% squalan, aceeași cărămidă cu 40% $\beta\beta'$-oxidipropionitril și negru de furnal impregnat cu 1,5% squalan [8].

Pentru separarea amestecurilor multicomponente de hidrocarburi, în ultimul timp au fost utilizate coloane capilare umezite în interior cu lichidul de repartiție (faza staționară). Pentru analiza amestecurilor de hidrocarburi C_5—C_7 se citează [9] folosirea unei astfel de coloane cu diametrul interior 0,25 mm și lungimea 30 m, umezită cu squalan.

În prezenta lucrare, autorii au urmărit stabilirea coloanelor potrivite analizei concentratelor de metilciclopentan și ciclohexan obținute din benzine, în scopul determinării conținutului de metilciclopentan și ciclohexan. Concentratele menționate fiind amestecuri complexe, este necesară separarea componenților principali de izomerii hexanului și ai heptanului care îi însoțesc.

Partea experimentală

a) *Aparatura.* A fost folosit un cromatograf cu detecție radiologică „Pye Argon", cu termostate și coloane de construcție originală. Legătura între ieșirea din coloană și intrarea în detector a fost asigurată printr-un tub capilar metalic, încălzit. În toate încercările, temperatura detectorului a fost menținută la 100°C.

Pentru introducerea probei a fost adaptat dispozitivul reprezentat în fig. 1, care permite introducerea probei în ramura *B* la presiunea atmosferică, fără

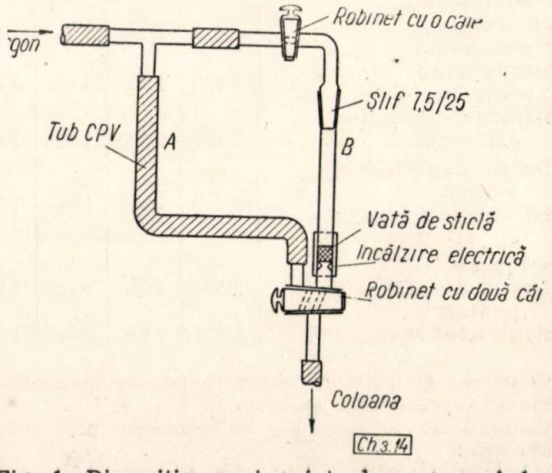


Fig. 1. Dispozitiv pentru introducerea probelor.

ca în acest timp presiunea din coloana alimentată prin ramura *A* cu argon să se dezechilibreze. Debitul de argon a fost cuprins între 30—50 ml/min. Mărimea probelor de analizat a fost de 0,25—0,1 μ l.

b) *Coloana.* În scopul stabilirii condiţiilor optime de analiză a amestecurilor arătate au fost încercate mai multe coloane:

1. O coloană umplută cu „Celit 545" (0,3—0,4 mm) impregnat cu 20% din greutate *n*-hexadecan (lungimea 450 cm, diametrul interior 0,5 cm).

2. O coloană umplută cu „Celit 545" (0,3—0,4 mm) impregnat cu 20% din greutate „Medol" (ulei de parafină medicinal) (lungimea 530 cm, diametrul interior 0,4 cm).

3. O coloană umplută cu „Celit 545" (0,3—0,4 mm) impregnat cu 20% din greutate ulei greu, fracţie 500—530°C (corectat la 760 mm Hg) (lungimea 530 cm, diametrul interior 0,4 cm).

4. O coloană umplută cu „Celit 545" (0,3—0,4 mm) impregnat cu 30% din greutate „PEG 400" (polietilenglicol) (lungimea 530 cm, diametrul interior 0,4 cm).

Din studiul datelor de reţinere obţinute cu aceste coloane a reieşit că, pentru scopul urmărit, sînt indicate coloanele *2* şi *4*, care urmează să fie utilizate în paralel; datele obţinute pe cele două coloane se compară pentru determinarea componenţilor individuali.

Tabela 1

VOLUMELE DE REŢINERE ALE HIDROCARBURILOR C_5–C_7 Coloană „Celit 545" (0,3–0,4 mm) 20% din greutate „Medol"; l = 530 cm, diametrul interior = 0,4 cm. Gaz purtător: argon.

Componentul	50°C		60°C	
	V_R, ml	V_R°, ml	V_R, ml	V_R°, ml
i-pentan	319	238	262	195
n-pentan	394	294	327	244
2,2-dimetilbutan	537	400	427	318
ciclopentan 2,3-dimetilbutan 2-metilpentan	709	528	558	416
3-metilpentan	807	601	632	471
n-hexan	951	709	734	547
2,2-dimetilpentan 2,4-dimetilpentan 2,2,3-trimetilbutan	1 216	905	919	685
metilciclopentan	1 266	941	964	719
3,3-dimetilpentan	1 376	1·023	1 022	762
benzen	1 446	1 077	1 105	824
2,3-dimetilpentan 2-metilhexan	1 534	1 142	1 226	913
ciclohexan 3-metilhexan	1 801	1 341	1 326	987
3-etilpentan 1,1-dimetilciclopentan	1 955	1 456	1 431	1 067
1-trans-3-dimetil-ciclopentan	2 181	1 623	1 558	1 160
1-cis-3-dimetilciclo-pentan 1-trans-2-dimetil-ciclopentan	2 273	1 692	1 640	1 221
n-heptan 1-cis-2-dimetilciclo-pentan	2 566	1 911	1 802	1 342
metilciclohexan	3 431	2 555	2 646	1 972

Volumele de reţinere obţinute pe aceste două coloane sînt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Volumul de reţinere V_R se defineşte prin relaţia cunoscută:

$$V_R = F \cdot t_R ,$$

în care:

F este debitul de gaz măsurat la ieşirea din detector;

Tabela 2

VOLUMELE DE REŢINERE ALE HIDROCARBURILOR C_5–C_7 Coloană „Celit 545" (0,3–0,4 mm) 30% din greutate „PEG 400"; l = 530 cm, diametrul interior = 0,4 cm. Gaz purtător: argon.

Componentul	30°C		35°C	
	V_R, ml	V_R°, ml	V_R, ml	V_R°, ml
i-pentan	137	101	128	95
n-pentan 2,2-dimetilbutan	156	115	145	107
2,3-dimetilbutan 2-metilpentan 3-metilpentan	210	155	190	140
n-hexan 2,2-dimetilpentan 2,3-dimetilpentan 2,2,3-trimetilbutan	260	192	236	175
3,3-dimetilpentan	302	223	285	210
ciclopentan 2,3-dimetilpentan 2-metilhexan 3-metilhexan	370	274	327	242
3-etilpentan	421	311	364	269
metilciclopentan *n*-heptan	456	337	399	295
1,1-dimetilciclopentan 1-trans-3-dimetil-ciclopentan 1-cis-3-dimetil-ciclopentan 1-trans-2-dimetil-ciclopentan	558	412	481	356
ciclohexan 1-cis-2-dimetil-ciclopentan	659	487	561	415
metilciclohexan	975	721	818	605

t_R — timpul scurs de la introducerea probei pînă la apariţia vîrfului cromatografic al componentului respectiv;

V_R° — volumul de reţinere corectat pentru căderea de presiune de-a lungul coloanei şi compresibilitatea gazului purtător.

Au fost construite diagramele log V_R, în funcţie de temperaturile de fierbere ale componenţilor (fig. 2

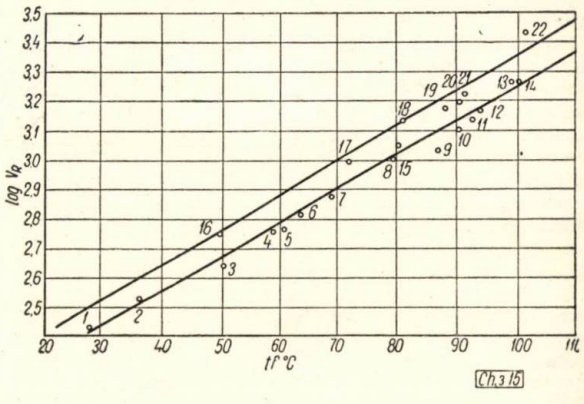


Fig. 2. Diagrama log V_R funcţie de temperaturile de fierbere ale componenţilor. Coloana cu „Celit 545", 20% „Medol", t_c = 60°C.

1 — *i* - C_5; *2* — *n* - C_5; *3* — 2,2 - DMC_4; *4* — 2,3 - DMC_4; *5* — 2 - MC_5; *6* — 3 - MC_5; *7* — *n* - C_6; *8* — 2,2 - DMC_5; *9* — 3,3 - DMC_5; *10* — 2 - MC_6; *11* — 3 - MC_6; *12* — 3 - EC_6; *13* — *n* - C_7; *14* — 1 - cis - 2 - DMCP; *15* — Bz; *16* — CP; *17* — MCP; *18* — CH; *19* — 1,1 - DMCP; *20* — 1 - trans - 3 - DMCP; *21* — 1 - cis - 3 - DMCP.

şi 3), şi diagrama log V_R, pentru coloana cu „PEG 400", faţă de log V_R pentru coloana cu „Medol" (fig. 4).

Pentru determinarea volumelor de reţinere au fost folosiţi componenţi puri, exceptînd izoheptanii şi dimetilciclopentanii disponibili numai în amestec. Volumele de reţinere ale acestora au fost determi-

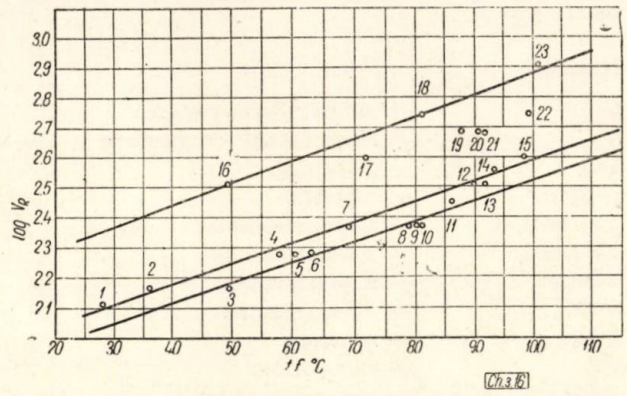


Fig. 3. Diagrama log V_R funcţie de temperaturile de fierbere ale componenţilor. Coloana cu „Celit 545", 30% „PEG 400", t_c = 35°C.

1 – *i* - C_5; *2* – *n* - C_5; *3* – 2,2 - DMC_4; *4* – 2,3 - DMC_4; *5* – 2 - MC_5; *6* – 3 - MC_5; *7* – *n* - C_6; *8* – 2,2 - DMC_5; *9* – 2,4 - DMC_5; *10* – 2,2,3 - TMC_4; *11* – 3,3 - DMC_5; *12* – 2 - MC_6; *13* – 3 - MC_6; *14* – 3 - *n*C_6; *15* – *n* - C_7; *16* – CP; *17* – MCP; *18* – CH; *19* – 1,1 - DMCP; *20* – 1 - trans - 3 - DMCP; *21* – 1 - trans - 2 - DMCP; *22* – 1 - cis - 2 - DMCP; *23* – MCH;

nate prin interpolare probabilă pe diagramele din fig. 2 şi 3, după temperaturile de fierbere şi după situarea punctelor reprezentative în diagramele tipurilor de structuri moleculare (fig. 4).

Din tabelele 1 şi 2 se vede că raportul între volumele de reţinere ale cicloparafinelor şi ale parafine-

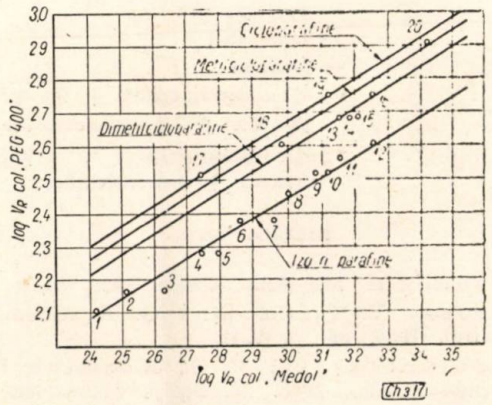


Fig. 4. Diagrama log V_R pentru coloana cu „PEG 400" (t_c = 35°C) faţă de log V_R pentru coloana cu „Medol" (t_c = 60°C).

1 – *i* - C_5; *2* – *n* - C_5; *3* – 2,2 - DMC_4; *4* – 2,3 - DMC_4 + 2 MC_5; *5* – 3 - MC_5; *6* – *n* - C_6; *7* – *i* - C_7; *8* – 3,3 - DMC_5; *9* – 2 - MC_6 + 2,3 - DMC_5; *10* – 3 - MC_6; *11* – 3 - EC_5; *12* – *n* - C_7; *13* – 1,1 - DMCP; *14* – 1 - trans - 3 - DMCP; *15* – 1 - cis - 3 - DMCP + 1 - trans - 2 - DMCP; *16* – 1 - cis - 2 - DMCP; *17* – CP *18* – MCP; *19* – CH; *20* - MCH;

lor cu temperaturi de fierbere apropiate (CP/2,2-DMC_4, CH/*i*-C_7, MCH/*n*-C_7, pe coloana cu „PEG 400", pentru temperatura de 30°C, sînt respectiv: 2,37, 2,53 şi 2,14, iar pentru temperatura de 35°C, sînt respectiv: 2,25, 2,38 şi 2,05; aceasta demonstrează selectivitatea coloanei respective, cicloparafinele fiind mult reţinute faţă de parafinele cu aceeaşi volatilitate.

Pe coloana cu „Medol", aceste raporturi sînt, pentru temperatura de 50°C, 1,32, 1,48 şi 1,34, iar pentru temperatura de 60°C 1,30, 1,44 şi 1,46 — deci mai puţin favorabile separării cicloparafinelor de parafinele cu volatilităţi asemănătoare. În schimb, pe această coloană, separarea diferiţilor termeni ai seriilor omologe este mai bună.

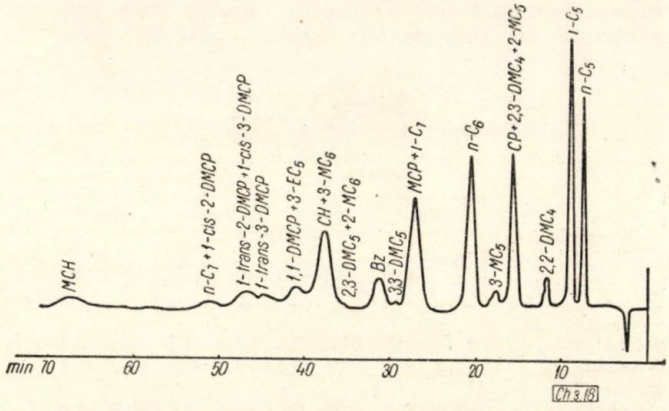


Fig. 5. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi C_5—C_7. Coloană „Celit 545" (0,3—0,4 mm) 20% „Medol". *l* = 530 cm, diametrul interior = 0,4 cm, t_c = 60°C. Argon 50 ml/min.

Folosind paralel cele două coloane, poate fi determinată majoritatea hidrocarburilor parafinice şi cicloparafinice din amestecurile studiate. Nu pot fi determinate decît global perechile de componenţi: 2,3-dimetilbutan + 2-metilpentan; 2,3-dimetilpentan 2-metilhexan; 1-cis-3-dimetilciclopentan + 1-trans-2-dimetilciclopentan; 2,2,-dimetilpentan + 2,4-dimetilpentan + 2,2,3-trimetilbutan. Benzenul este eluat foarte tîrziu din coloana cu „PEG 400".

În fig. 5 şi 6 sînt reprezentate cromatogramele unor amestecuri de hidrocarburi din cele studiate.

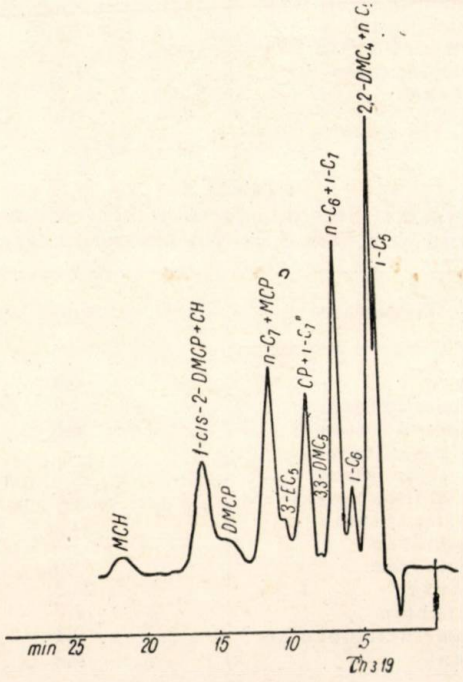


Fig. 6. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi C_5—C_7. Coloană „Celit 545" (0,3—0,4 mm), 30% PEG 400". *l* = 530 cm, diametrul interior = 0,4 cm, t_c = 35°C. Argon 50 ml/min.

În concordanță cu tabelele 1 și 2 au fost alese temperaturile de lucru pentru cele două coloane: 35°C pentru coloana cu „PEG 400" și 60°C pentru cea cu „Medol". Durata înregistrării celor două cromatograme nu depășește 2 ore.

c) *Determinările cantitative.* Analizele au fost prelucrate prin folosirea ariilor de sub vîrfurile cromatografice, fără nici o corecție, acestea fiind proporționale cu concentrațiile molare; abaterile exis-

Tabela 3

AMESTECURI SINTETICE ANALIZATE

Component	Amestec 1				Amestec 2			
	Cîntărit		Găsit		Cîntărit		Găsit	
	% g	% mol	I	II	% g	% mol	I	II
n-pentan	27,7	30,8	29,6	30,3	12,9	14,3	15,9	13,6
n-hexan	18,0	16,7	16,9	18,3	19,3	18,0	17,7	17,7
metilciclopentan	9,9	9,5	10,2	9,7	13,8	13,1	12,9	13,8
benzen	11,6	11,8	11,9	11,0	42,2	43,3	43,0	43,1
ciclohexan	32,8	31,2	31,4	30,7	11,8	11,3	10,5	11,8

Tabela 4

ANALIZA UNUI CONCENTRAT METILCICLOPENTANIC OBȚINUT ÎNTR-O STAȚIE EXPERIMENTALĂ

Component	% mol
2,3-dimetilbutan + 2-metilpentan	1,3
3-metilpentan	2,3
n-hexan	25,9
2,2-dimetilpentan + 2,4-dimetilpentan + 2,2,3-trimetilbutan	0,4
metilciclopentan	51,3
ciclohexan	13,8
benzen	5,0

Tabela 5

ANALIZA UNUI CONCENTRAT CICLOHEXANIC OBȚINUT ÎNTR-O STAȚIE EXPERIMENTALĂ

Component	% mol
n-hexan	0,8
2,2-dimetilpentan + 2,4-dimetilpentan + 2,2,3-trimetilbutan	6,6
metilciclopentan	6,7
3,3-dimetilpentan	0,8
2,3-dimetilpentan + 2-metilhexan	1,2
3-metilhexan	1,6
ciclohexan	78,5
3-etilpentan	0,7
1,1-dimetilciclopentan	2,4
benzen	0,7

tente se înscriu în limitele erorilor sistematice și accidentale care intervin în determinarea ariilor, a liniei de zero și în reproductibilitatea asigurată de aparat.

Pentru verificarea proporționalității între ariile de sub vîrfurile cromatografice și concentrațiile molare au fost efectuate analize pe amestecuri sintetice; rezultatele din tabela 3 confirmă cele expuse.

d) *Rezultatele analizelor* concentratelor metilciclopentanic și ciclohexanic — obținute din benzine într-o instalație experimentală a institutului „Petrochim" — executate prin această metodă sînt redate în tabelele 4 și 5.

Notații

t_c — temperatura coloanei
t_f — temperatura de fierbere
i-C_5 — izopentan
n-C_5 — n-pentan
2,2-DMC_4 — 2,2-dimetilbutan
2,3-DMC_4 — 2,3-dimetilbutan
2-MC_5 — 2-metilpentan
3-MC_5 — 3-metilpentan
n-C_6 — n-hexan
CP — ciclopentan
MCP — metilciclopentan
CH — ciclohexan
MCH — metilciclohexan
1.1-DMCP — 1,1-dimetilciclopentan
1-trans-3-DMCP — 1-trans-3-dimetilciclopentan
1-cis-3-DMCP — 1-cis-3-dimetilciclopentan
1-trans-2-DMCP — 1-trans-2-dimetilciclopentan
1-cis-2-DMCP — 1-cis-2-dimetilciclopentan
2,2-DMC_5 — 2,2-dimetilpentan
2,4-DMC_5 — 2,4-dimetilpentan
2,2,3-TMC_4 — 2,2,3-trimetilbutan
3,3-DMC_5 — 3,3-dimetilpentan
2,3-DMC_5 — 2,3-dimetilpentan
2-MC_6 — 2-metilhexan
3-MC_6 — 3-metilhexan
3-EC_5 — 3-etilpentan
n-C_7 — n-heptan
Bz — benzen
i-C_7' — 2,2-dimetilpentan + 2,4-dimetilpentan + 2,2,3-trimetilbutan
i-C_7'' — 2,3-dimetilpentan + 2-metilhexan + 3-metilhexan

BIBLIOGRAFIE

1. Tenney H. M., Anal. Chem. 1958, *30*, 1, p. 2.
2. Brooks V. T., Collins G. A., Chem. and Ind. 1956, *35*, p. 921.
3. Andronikașvili T. G., Kuzmina L. P., Zavod. Lab. 1956, *22*, 12, p. 1403—1406.
4. Lu-Pin-Cheng, Yiu-Sheng, Hsu, Scientia, Peking, 1958, 3 p. 89—90, cf. Anal. Abstr. 1960, 7, 1, p. 174.
5. Viakirev D. A., Ostasheva M. I., Reșetnikova L. E., Trudi Him. i Him. Tennol. 1958, 2, p. 334—338 cf. Ref. Jurn. Him., 1959, 13, 45628.
6. Desty D. H., Whyman D. H. F., Anal. Chem. 1957, *29*, 3, p. 320—329.
7. Kondrațev D. A., Markov M. A., Minașev K. M., Zavod. Lab. 1959, *25*, 11, p. 1301—1304.
8. Eggertsen F. T., Groenings S., Anal. Chem. 1958, *30*, 1, p. 20.
9. Zlatkis A., Lovelok J. E., Anal. Chem. 1959, *31*, 4, p. 620.

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Procedeul concentrării acidului azotic cu ajutorul azotatului de magneziu — în locul acidului sulfuric — cîștigă din ce în ce mai mult teren : recent a fost construită în Europa a doua instalație care folosește acest procedeu. Cu ajutorul unei soluții concentrate de azotat de magneziu — care este foarte avid de apă — din acid azotic de 60% se obține acid azotic de 95% ; soluția de azotat de magneziu diluată rezultată din proces este reutilizată după reconcentrare.

★

Cianamida de calciu — unul dintre cele mai vechi îngrășăminte azotoase — redevine actuală datorită importantei reduceri a prețului de cost determinate de crearea unui nou procedeu, în care reacția dintre carbid și azot are loc la presiuni variind între 70 și 100 at. Prin această modificare, în comparație cu vechiul procedeu cheltuielile de fabricație se reduc cu 80%, capacitatea de producție crește de șase ori pe același volum de recipient, iar cheltuielile legate de încălzirea instalației se reduc cu 75% datorită scurtării timpului de reacție.

★

Uraniul epuizat de la centralele atomoelectrice poate fi utilizat în fabricarea oțelurilor speciale. Adăugarea de 200—1 800 g uraniu/t oțel sporește cu cel puțin 30% rezistența acestuia la oboseală și la coroziune ; cantitățile de mangan, nichel și crom adăugate pentru obținerea de oțeluri speciale cu anumite proprietăți se reduc simțitor.

★

Alcoolul furfurilic este folosit cu rezultate foarte bune ca liant al cocsului supus grafitării pentru obținerea pieselor de grafit de puritate nucleară.

★

Se pare că apa de mare poate fi demineralizată în condiții mult mai avantajoase prin congelare decît prin distilare. În acest sens, este în curs de aplicare la nivel industrial un procedeu nou, care constă din trecerea apei de mare peste hidrocarburi lichefiate cu care apa formează hidrați cristalizați ; aceștia sînt separați și apoi încălziți pentru descompunere, cu separarea apei și reutilizarea hidrocarburilor. În încercările efectuate pînă acum, propanul a dat cele mai bune rezultate.

★

În vederea utilizării ca solvent cu aplicații generale, a început fabricarea la nivel industrial a acetatului monoizopropilic al etilenglicolului. Fiind mai ieftin decît acetatul monoetilic al etilenglicolului și avînd o densitate mai mică, noului solvent i se întrevăd multiple utilizări.

★

În ultimul timp au fost sintetizați polimeri conducători de electricitate printre care se numără și produsele obținute prin polimerizarea derivaților de biciclopentil rezultați din reacția Diels-Alder cu diene ; acestea conduc curentul electric în solvenți nepolari — ca de exemplu benzenul — în mediu acid. Acești polimeri permit și în stare solidă trecerea curentului electric. Conductibilitatea lor electrică se datorește formării perechilor de ioni rezultați prin trecerea protonului de la acid la sistemul de duble legături conjugate existente în macromolecula polimerilor.

★

Hormonul adrenococticotropic (ACTH) a fost sintetizat de către un grup de biochimiști de la Facultatea de medicină din Pittsburg, condus de Dr. Klaus Hoffman. Polipeptida sintetică obținută conține 23 aminoacizi, are masa moleculară 3 200 și este cea mai mare polipeptidă sintetizată pînă în prezent. Lucrările legate de această sinteză au durat șapte ani ; determinările analitice și experimentările biologice și chimice au dovedit perfecta identitate între ACTH-ul natural și cel de sinteză. Cei 23 de aminoacizi care asigură activitatea biologică a ACTH-ului sînt : serina-tirosina-serina-metionina-acidul glutamic-histidina-fenilalanina-arginina-triptofanul - glicina-lisina-prolina-valina-glicina-lisina-lisina - arginina-arginina-prolina-valina-lisina-valina-tirosina (amidă).

★

Micerina și colimicina sînt două noi antibiotice sovietice intrate în producție la sfîrșitul anului 1960 ; ele sînt folosite în cazurile în care penicilina și celelalte antibiotice cunoscute nu sînt active.

★

Recent a fost realizat un nou tip de cauciuc sintetic, denumit nitrozo-cauciuc, cu proprietăți deosebit de interesante. Nitrozo-cauciucul nu este inflamabil, este rezistent față de mulți solvenți și agenți chimici și își păstrează flexibilitatea pînă la —40°C ; el este foarte rezistent la acțiunea luminii solare și la ozon, ceea ce indică o bună menținere a proprietăților în timpul depozitării.

În ceea ce privește structura chimică, nitrozo-cauciucul se deosebește de ceilalți elastomeri prin faptul că macromoleculele lui conțin carbon, oxigen și azot. Datorită acestei compoziții, agenții de vulcanizare obișnuiți nu pot fi utilizați la nitrozo-cauciuc ;

ca agenţi de vulcanizare se folosesc amine şi derivaţii acestora, iar ca material de umplutură silicagel.

Marea alungire pe care o prezintă limitează deocamdată utilizările noului produs ; cercetările — care continuă — sînt îndreptate spre îmbunătăţirea proprietăţilor sale fizice.

*

Difenil-bis-*n*-dodecilsilanul — un lichid incolor, stabil la temperaturi ridicate şi la oxidare şi a cărui viscozitate nu variază decît foarte puţin cu creşterea temperaturii — nu are acţiune corosivă asupra metalelor. Datorită acestor proprietăţi, produsul menţionat este utilizat drept lubrifiant în motoare sau turbine a căror temperatură de regim se înscrie între 250—350°C. De asemenea, datorită stabilităţii termice şi presiunii reduse de vapori, se preconizează utilizarea lui ca lichid purtător de căldură.

★

A început producerea la nivel industrial a dihidroxiacetonei prin fermentaţia glicerinei ; randamentul este satisfăcător şi durata de fermentaţie a fost redusă de la cîteva săptămîni la cîteva ore. Preparată în aceste condiţii, dihidroxiacetona poate fi folosită la fabricarea emulgatorilor pentru industria alimentară, a plastifianţilor, a răşinilor sintetice şi a altor produse.

*

Recent a fost pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea fenolului prin oxidarea directă a benzenului, care nu duce la subproduse inutilizabile. Noul procedeu prezintă avantajul că poate fi realizat în condiţii avantajoase în instalaţii puţin costisitoare şi de capacitate mică.

★

Fabricarea sulfurii de carbon folosind drept sursă de carbon anumite fracţiuni petrolifere în locul gazului metan permite reducerea la 25% a investiţiilor pentru o aceeaşi capacitate de producţie şi reducerea la 15% a cheltuielilor de fabricaţie faţă de cheltuielile necesare unei instalaţii pentru fabricarea sulfurii de carbon cu ajutorul gazului metan. Noul procedeu prezintă şi avantajul unui randament mai bun în sulfură de carbon faţă de cantitatea de sulf utilizată ; în proces se formează o cantitate mai mică de suproduse.

★

Desulfurarea cărbunilor care conţin 2—4% sulf sub formă de sulfuri a fost realizată experimental, pe cale biochimică, cu ajutorul microorganismului *Ferrobacillus ferroxidans*. Acesta oxidează sulful cu o viteză de 8—13 ori mai mare decît prin depozitarea cărbunilor în aer liber. Oxidarea are loc într-un mediu de apă acidulată, în care cărbunii sînt menţinuţi timp de 72 ore. În aceste condiţii, peste 65% din sulful conţinut în cărbune este oxidat la bioxid de sulf.

★

Cele mai noi convertizoare de amoniac care folosesc ca bază de materii prime gazele naturale au capacitatea de producţie 350 t/24 h. Instalaţiile care folosesc asemenea convertizoare posedă linii tehnologice distincte dimensionate pentru capacitatea fiecărui convertizor.

★

Datorită noilor utilizări ale acidului fluorhidric în industria electronică — în obţinerea siliciului şi a germaniului precum şi în însăşi fabricarea transistoarelor — în ultimul timp au fost construite noi instalaţii pentru producerea acestuia.

★

In cursul anului trecut, pe baza unor noi determinări, a fost emisă o nouă teorie asupra coroziunii fierului. Conform acesteia, factorul principal care provoacă coroziunea fierului este ionul de hidrogen provenit din vaporii de apă existenţi în atmosferă ; pătrunzînd în suprafaţa metalului, acesta extinde la întreaga suprafaţă a metalului numărul centrelor în care oxigenul se combină cu metalul.

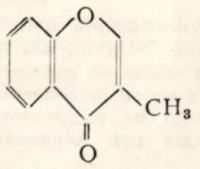
Pentru confirmarea acestei ipoteze care reduce la minimum rolul reacţiilor electrochimice în procesul de coroziune au fost efectuate o serie de determinări. Astfel, un fir de fier pur supus unui curent de oxigen, la 440°C, în condiţii controlate, şi examinat apoi la microscopul electronic, a prezentat pe suprafaţa sa miliarde de filamente minuscule de oxid de fier cu diametrul $< \frac{1}{3\,000\,000}$ cm şi înălţimea $< \frac{1}{75\,000\,000}$ cm. Fiecare filament se dezvoltă din masa de fier în mod independent.

Dacă proba de metal pur astfel pregătită este supusă în condiţii controlate vaporilor de apă, în vîrful acestor filamente se dezvoltă lamele foarte fine şi ascuţite de oxid de fier de forma firelor de iarbă ; grosimea lor este $\sim \frac{1}{3\,000\,000}$ cm iar înălţimea $\sim \frac{1}{800\,000\,000}$ cm. Pe măsură ce aceste lamele cresc, ele ocupă o suprafaţă de $\sim$ 50 ori mai mare decît în cazul oxigenului pur şi ating densitatea de $\sim$ 150 000 000/cm^2. Cantitatea de oxid de fier formată este de $\sim$ 250 ori mai mare decît în cazul contactului fierului numai cu oxigenul. Pe baza acestor experienţe s-a ajuns la concluzia că ionii de hidrogen existenţi în vaporii de apă măresc suprafaţa de reacţie între oxigen şi fier, provocînd o coroziune mult mai accentuată a metalului.

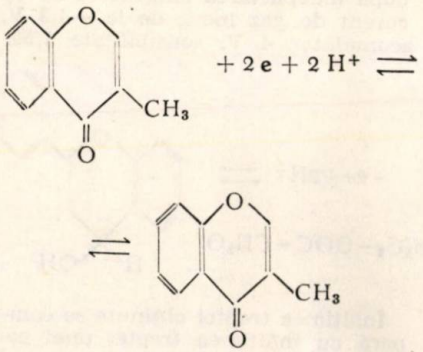
S. Arizan, M. Sterescu: **Dozarea polarografică a 3-metil-cromonei**

3-Metil-cromona, 3-metil-γ-benzopirona, cunoscută şi sub denumirile comerciale de Tricromyl, Crodimyl etc. este un medicament folosit în angina pectorală. Se prezintă sub formă de cristale de culoare albă, cu p. t. 68°C.

Literatura citează metode polarografice de dozare a flavonelor; se observă două trepte de electroreducere, care la polihidroxi-flavone se însumează, observîndu-se o singură treaptă. Înlocuirea unei grupări fenil cu o grupare etil deplasează potenţialul jumătăţii de treaptă la valori mai pozitive. Acelaşi fenomen a fost observat şi la 3-metil-cromonă, care are următoarea formulă de structură:



Electroreducerea 3-metil-cromonei are loc cu participarea a doi electroni, după următoarea schemă:



3-Metil-cromona prezintă o singură treaptă de electroreducere ($E^1/_2$ = —1,72 V), la pH = 6,2, în soluţie hidroalcoolică de clorură de litiu. Rapoartele id/C şi $id/h^{1/2}$ sînt constante pentru concentraţii cuprinse între 0,01—0,20% (g/v).

Metoda a fost aplicată la dozarea 3-metil-cromonei din comprimate, care conţin 0,10 g 3-metil-cromonă pentru un comprimat. În condiţiile de lucru stabilite s-a constatat că celelalte ingrediente din masa comprimatelor nu interferează.

Se cîntăresc 10 comprimate, se pulverizează şi se cîntăreşte o cantitate corespunzătoare unui comprimat, care se aduce într-un balon cotat de 100 ml, cu 50 ml alcool etilic de 96°C. Se agită 10 min, se adaugă 40 ml soluţie clorură de litiu 5% şi 2 ml soluţie gelatină 1%. Balonul se completează pînă la semn cu apă şi se filtrează.

Se înregistrează catodic treapta, după îndepărtarea oxigenului cu un curent de gaz inert, de la —1,6 V, acumulator 4 V, sensibilitate 1/150.

Înălţimea treptei obţinute se compară cu înălţimea treptei unei soluţii etalon de 3-metil-cromonă, de aceeaşi concentraţie şi înregistrată în aceleaşi condiţii.

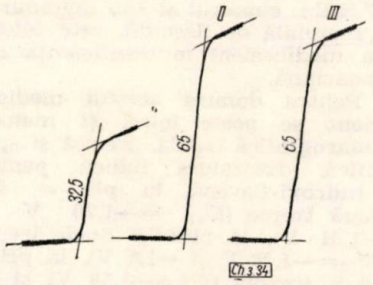


Fig. 1. Polarograma 3-metil-cromonei
I — soluţie etalon de concentraţie 0,05%;
II — soluţie de concentraţie 0,1%;
III — soluţie de comprimate 0,1%.
Sensibilitate 1/150. Acumulator 4 V.

În fig. 1 sînt prezentate treptele obţinute cu soluţii etalon de 3-metil-cromonă, 0,05% şi 0,1% (g/v) şi cu o soluţie din comprimate.

Eroarea metodei: ± 2%.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

A. Pop, R. Popescu, M. Barbul: **Analiza prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid a produsului de dehidrogenare a ciclopentanului**

În procesele de dehidrogenare a ciclopentanului, în scopul obţinerii ciclopentadienei, apare simultan ciclopentanul, alături de ciclopentenă şi ciclopentadienă.

Analiza unor astfel de amestecuri se face în mod obişnuit prin determinarea ciclopentadienei pe cale fotocolorimetrică (după B. N. Afanasiev[1] şi J. S. Powell, K. C. Edson, E. L. Fisher[2]), ceilalţi componenţi rămînînd nedeterminaţi, sau se calculează ciclopentena din cifra totală de brom determinată pe amestec, odată cu determinarea conţinutului în ciclopentadienă.

E. A. M. F. Dahmen şi J. D. Van der Laarse au publicat o lucrare[3] relativ la determinarea cromatografică a ciclopentadienei în prezenţa diciclopentadienei şi altor diene, folosind o coloană cu „Sterchamol" impregnat cu polietilenglicol „400".

În lucrarea de faţă a fost stabilită o metodă de analiză a acestui amestec de reacţie, folosind cromatografia de repartiţie gaz-lichid.

Au fost încercate diferite coloane cu efect dublu, repartiţie şi adsorbţie, folosind ca suport (fază solidă) un silicagel de activitate redusă, iar ca lichid de repartiţie (fază staţionară) uleiul de parafină medicinal („Medol").

Din încercările făcute a fost stabilit că cea mai indicată este o coloană cu lungimea de 370 cm, avînd diametrul interior de 7 mm, la o temperatură de 110°C, umplută cu silicagel de granulaţie 0,4—0,6 mm, produs ICECHIM, impregnat cu 12% în greutate ulei de parafină.

Silicagelul întrebuinţat este caracterizat printr-o activitate 0,5—3, după E. A. Mihailova şi B. A. Kazanski[4]. Pe această coloană, ciclopentadiena nu se polimerizează în timpul analizei.

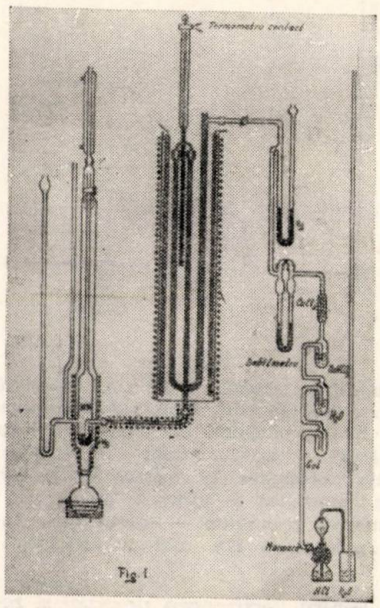


Fig. 1

Aparatul cromatografic folosit a fost un aparat tip Janak[5], modificat după C. Rouit[6] şi cu alte modificări aduse de autori (fig. 1); ca gaz

1) Zavod. lab., 1948, nr. 12, p. 1 492.
2) Anal. Chem., *20*, 1948, p. 218.
3) Z. Analyt. Chem., *164*, 1958, p. 37—48.
4) Cercetări în domeniul cromatografiei, Moscova, 1952 (trad. din l. rusă), I.D.T., p. 200.
5) Chem. listy, 1957, *47*, (6), p. 817; (8), p. 1 184.
6) Vapour phase cromatography — D. H. Desty, Butterworths, Londra, 1957, p. 291.

purtător a fost folosit bioxidul de carbon, cu debit de 50 ml/min.

Temperatura dispozitivului de măsurare a fracțiunilor (a azotometrului) a fost menținută constantă la 76,8°C, într-un termostat încălzit cu vapori de tetraclorură de carbon, la temperatura de fierbere.

Determinarea timpilor de reținere s-a făcut cu componenți puri preparați de autori.

Tabela 1

Substanța	Timpul de reținere, min
Ciclopentan	15
Ciclopentenă	18
Ciclopentadienă	22

În figura 2 este dată o diagramă a eluției, construită după citirile făcute la dispozitivul de măsurat fracțiile.

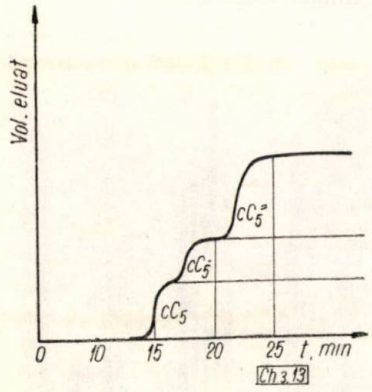


Fig. 2.

Lungimea coloanei — 370 cm ; diametrul interior — 0,7 cm ; temperatura coloanei — 110°C ; temperatura dispozitivului de măsură — 76,8°C ; debit CO_2 — 50 ml/min ; presiunea la intrare — 920 mm Hg ; presiunea le ieșire — atmosferică ; silicagel granulație — 0,4–0,6 mm, impregnat cu 12% ulei de parafină.

Pentru verificarea preciziei și reproductibilității metodei au fost analizate amestecurile sintetice de componenți puri menționate în tabela 2. Rezultatele analizelor de control arată o precizie și o reproductibilitate bună.

Tabela 2

Componenți	Conținut real, % mol.	Conținut găsit, % mol I	II	III	Media	Abateri
Ciclopentan	31,3	31,3	31,2	30,8	31,1	−0,2
Ciclopentenă	29,2	28,9	29,6	29,7	29,4	+0,2
Ciclopentadienă	39,5	39,8	39,2	39,5	39,5	0

Menționăm că la calcularea rezultatelor volumele citite au fost corectate, ținînd seamă de tensiunea de vapori a soluției de hidroxid de potasiu 50% folosită în dispozitivul de măsurat fracțiile (azotometru).

Durata unei analize, inclusiv calculele, este de maximum 25 min, astfel încît metoda poate fi folosită în mod operativ în scopul indicat.

Institutul „PETROCHIM" Ploiești

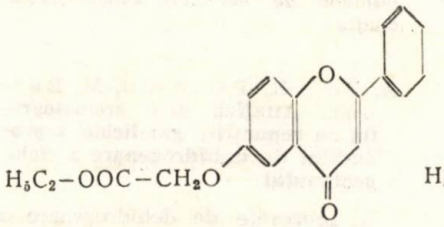
M. Sterescu, S. Arizan : **Dozarea polarografică a flavon-7-hidroxi-acetatului de etil**

Flavon-7-hidroxi-acetatul de etil (F.H.E.), cunoscut și sub denumirea comercială de Recordil, este folosit ca medicament în insuficiența coronariană.

Pentru dozarea acestui medicament se poate folosi și metoda polarografică rapidă, precisă și specifică. Literatura indică pentru 7-hidroxi-flavonă, la *p*H = 6,1, două trepte ($E^1/_2$ =—1,26 V și —1,51 V), la *p*H=7,5 două trepte ($E^1/_2$=—1,36 V și —1,5 V), la *p*H= 8,6 o treaptă ($E^1/_2$=—1,59 V) și la *p*H=9,6 tot o treaptă ($E^1/_2$=—1,6 V).

F.H.E. prezintă, la *p*H=6,36 și în soluție hidroalcoolică de clorură de litiu, o singură treaptă de electroreducere ($E^1/_2$=—1,49 V). Rapoartele Id/C și $Id/h^{1/2}$ sînt constante pentru concentrații cuprinse între : 0,01—0,10 g% (g/v).

Electroreducerea F.H.E. are loc după schema de mai jos, cu participarea a doi electroni :



Metoda a fost aplicată și la dozarea F.H.E. din comprimate care conțin 0,015 g F.H.E. pentru un comprimat. În condițiile de lucru stabilite, a fost constatat că celelalte ingrediente din masa comprimatelor nu interferează.

Se cîntăresc 20 comprimate, se pulverizează și se cîntărește o cantitate corespunzătoare la 4 comprimate, care se aduce într-un balon cotat de 100 ml, cu 50 ml alcool etilic de 96°. Se agită 10 min, se adaogă 40 ml soluție clorură de

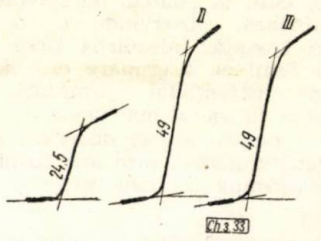
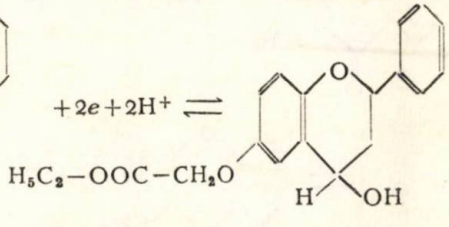


Fig. 1. Polarograma esterului etilic al acidului 7-flavon-hidroxi-acetic : *I* — soluție etalon de concentrație 0,03% ; *II* — soluție etalon de concentrație 0,06%; *III* — soluție de comprimate 0,06 g%. Sensibilitate 1/50. Acumulator 4 V.

litiu 5% și 5 ml soluție gelatină 1%. Balonul se completează pînă la semn cu apă și se filtrează.

Se înregistrează catodic treapta, după îndepărtarea oxigenului cu un curent de gaz inert, de la —1,3 V, acumulator 4 V, sensibilitate 1/50.



Înălțimea treptei obținute se compară cu înălțimea treptei unei soluții etalon de F.H.E. de aceeași concentrație și înregistrată în aceleași condiții. În fig. 1 prezentăm treptele obținute cu soluții etalon de F.H.E. 0,03 g și 0,06 g% (g/v) și cu o soluție din comprimate.

Eroarea metodei : ± 2%.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

CEA DE-A XI-A CONFERINȚĂ GENERALĂ DE MĂSURI ȘI GREUTĂȚI
Paris — octombrie 1960

În 1875 a fost semnată la Paris Convenția Metrului, la care țara noastră a aderat în 1881.

Prin această convenție a fost înființat Biroul Internațional de Măsuri și Greutați, care execută cercetarea și compararea etaloanelor naționale și celor internaționale, precum și un Comitet Internațional care conduce activitatea Biroului.

Lucrările Comitetului și Biroului sînt analizate și aprobate de Conferința Generală de Măsuri și Greutați care se întrunește o dată la șase ani în vederea luării de măsuri corespunzătoare pentru dezvoltarea sistemului metric.

În luna octombrie 1960 a avut loc cea de-a XI-a Conferință Generală de Măsuri și Greutați. Această conferință prezintă o importanță deosebită, deoarece au fost dezbătute și adoptate rezoluții foarte importante pentru știința și tehnica, mai ales prin schimbarea definiției metrului și a secundei și prin fixarea Sistemului internațional de unități de măsură.

În cele ce urmează se vor arăta hotărîrile cele mai importante ale acestei conferințe, care influențează desfășurarea activității de cercetare și a aplicațiilor practice tehnice în toate domeniile și care, fiind acceptate de țara noastră, trebuie să fie cunoscute de toată lumea.

1. NOUA DEFINIȚIE A METRULUI

a) „Metrul este lungimea egală cu 1 650 763,73 lungimi de undă în vid ale radiației corespunzînd tranziției între nivelurile 2 p_{10} și 5 d_5 ale atomului de criptonul 86".

b) Definiția metrului în vigoare din 1889, care se bazează pe prototipul internațional de platină iridiată, se abrogă.

c) Prototipul internațional al metrului sancționat de către Prima Conferință Generală de Greutați și Măsuri din 1889 va fi păstrat la Biroul Internațional de Greutăți și Măsuri în condițiile fixate în 1889.

2. NOUA DEFINIȚIE A SECUNDEI

„Secunda este fracțiunea 1/31 556 925,9747 a anului tropic pentru 0 ianuarie 1900 la ora 12 a timpului efemeridelor".

3. SISTEMUL INTERNAȚIONAL DE UNITĂȚI

Conferința Generală a XI-a ținînd seama de hotărîrea Conferinței Generale a X-a din 1954, prin care au fost adoptate șase unități de măsură fundamentale ca bază pentru stabilirea unui sistem practic de măsurat pentru relațiile internaționale, și anume:

lungimea	metru	m
masă	kilogram	kg
timp	secundă	s
intensitatea de curent electric	amper	A
temperatura termodinamică	grade Kelvin	°K
intensitatea luminoasă	candela	cd

precum și de necesitatea prescurtării denumirii acestui sistem și de prefixele pentru formarea multiplilor și submultiplilor unităților, hotărăște:

— sistemul bazat pe cele șase unități de bază de mai sus se desemnează sub denumirea de Sistem Internațional de Unități;

— prescurtarea internațională a denumirii acestui sistem este „S.I.";

— denumirile multiplilor și submultiplilor unităților sînt alcătuite cu ajutorul următoarelor prefixe:

Factorul prin care se multiplică unitatea	Prefixe	Simbol
$1\,000\,000\,000\,000 = 10^{12}$	tera	T
$1\,000\,000\,000 = 10^{9}$	giga	G
$1\,000\,000 = 10^{6}$	mega	M
$1\,000 = 10^{3}$	kilo	k
$100 = 10^{2}$	hecto	ha
$10 = 10^{1}$	deca	da
$0{,}1 = 10^{-1}$	deci	d
$0{,}01 = 10^{-2}$	centi	c
$0{,}001 = 10^{-3}$	milli	m
$0{,}000\,001 = 10^{-6}$	micro	μ
$0{,}000\,000\,001 = 10^{-9}$	nano	n
$0{,}000\,000\,000\,001 = 10^{-12}$	pico	p

În acest sistem se folosesc unitățile de mai jos, fără prejudicierea altor unități care ar putea fi adăugate în viitor.

Unități suplimentare

Unghi plan	radian	rad
Unghi solid	steradian	sr

Unități derivate

Suprafață	metru pătrat	m^2	
Volum	metru cub	m^3	
Frecvență	hertz	Hz	1/s
Masă de volum (densitate)	kilogram pe metru cub	kg/m^3	
Viteză	metru pe secundă	m/s	
Viteză unghiulară	radian pe secundă	rad/s	
Accelerație	metru pe secundă la pătrat	m/s^2	
Accelerația unghiulară	radian pe secundă la pătrat	rad/s^2	
Forță	newton	N	$kg.m/s^2$
Presiuni (tensiunea mecanică)	newton pe metru pătrat	N/m^2	
Viscozitatea dinamică	newton-secundă pe metru pătrat	$N.s/m^2$	
Viscozitatea cinematică	metru pătrat pe secundă	m^2/s	
Lucru mecanic, energie, cantitate de căldură	joul	J	N.m
Putere	watt	W	J/s
Cantitate de electricitate	coulomb	C	A.s
Tensiunea electrică, diferență de potențial, forță electro-motoare	volt	V	W/A
Intensitatea cîmpului electric	volt pe metru	V/m	
Rezistență electrică	ohm		V/A
Capacitate electrică	farad	F	A.s/V
Flux de inducție magnetică	weber	Wb	V.s
Inductanță	henry	H	V.s/A
Inductanță magnetică	tesla	T	Wb/m^2
Intensitatea cîmpului magnetic	amper pe metru	A/m	
Forța magnetomotoare	amper	A	
Flux luminos	lumen	lm	cd.sr
Luminiscență	candela pe metru pătrat	cd/m^2	
Iluminare	lux	lx	lm/m^2

A DOUA CONFERINȚĂ DE RADIOCHIMIE ÎN U.R.S.S.

În ultimul trimestru al anului 1960 a avut loc la Moscova cea de a doua conferință consacrată chimiei radiațiilor. Cu acest prilej au fost prezentate peste 120 de referate aparținînd cercetătorilor Academiei de Științe a U.R.S.S., institutelor de specialitate și întreprinderilor industriale. Din lucrările prezentate s-au desprins largile posibilități de aplicare industrială a radiochimiei și importanța pe care această nouă știință o prezintă pentru economia națională.

Astfel, academicianul S. Medvedev, A. Abkin și alți cercetători au comunicat rezultatele obținute la polimerizarea etilenei iradiate dizolvate într-un solvent organic la temperatura normală și la presiuni moderate. Reacția de polimerizare nu necesită nici un fel de catalizator sau inițiator special, fapt ce permite obținerea unei polietilene de mare puritate. Pe baza parametrilor obținuți pe parcursul cercetării, polimerizarea etilenei cu ajutorul iradiațiilor poate fi aplicată la nivel industrial. Cu ajutorul iradiațiilor s-a constatat, de asemenea, că se pot îmbunătăți proprietățile polimerilor prin formarea unor legături intermoleculare. Astfel, polietilena iradiată se înmoaie la 200°C, față de polietilena neiradiată care se înmoaie la 80°C.

Tot cu ajutorul iradiațiilor se realizează copolimeri grefați care, prin proprietățile pe care le prezintă, deschid noi perspective industriei polimerilor. În acest sens, cercetătorii sovietici N. Mihailov și V. Karpov au iradiat fibrele sintetice de tipul poliamidelor și polieterilor, grefînd pe acestea acrilonitril, stiren și alte substanțe, care au mărit considerabil rezistența termică și aderența față de cauciuc a fibrelor sintetice ; acestea pot fi întrebuințate la fabricarea anvelopelor auto.

Cercetătorii sovietici I. Poddoubni și S. Averianov au prezentat o interesantă lucrare în legătură cu vulcanizarea cauciucului sub acțiunea radiațiilor, în care se insistă în mod deosebit asupra simplificării tehnologiei de vulcanizare și a ameliorării calității produselor obținute prin vulcanizare sub acțiunea radiațiilor. Pe baza cercetărilor efectuate, cei doi autori au comunicat că anumite tipuri de cauciucuri pe bază de siliconi, după vulcanizare sub acțiunea radiațiilor, pot fi utilizate timp de o lună de zile la temperaturi de circa 300°C, fără să-și modifice proprietățile fizico-mecanice.

De asemenea, cu prilejul celei de a doua conferințe de radiochimie, au fost prezentate comunicări interesante cu privire la oxidarea parafinelor la alcooli grași cu ajutorul radiațiilor, la nivel semiindustrial.

NOI APLICAȚII ALE RADIOCHIMIEI ÎN U.R.S.S.

Cu ocazia conferinței asupra utilizării energiei atomice în scopuri pașnice — organizată de Institutul de fizică nucleară din Taşkent — la care au participat peste 1 000 de savanți, reprezentantul Institutului de chimie fizică „Karpov" din Moscova a prezentat o comunicare cu privire la noi emițători de raze γ, construiți în cadrul institutului și utilizați pentru studiul diferitelor reacții chimice și în special al reacțiilor în faza lichidă.

Aceste cercetări au dus la descoperirea unei metode noi de oxidare directă a benzenului, în prezența produșilor de radioliză a apei, cu obținerea acidului fenilic. Rezultatele obținute au arătat că, prin generalizarea procedeului, o singură instalație de acest tip, utilizînd diferite dispozitive emițătoare de radiații, va putea furniza anual pînă la 10 000 t diferite produse chimice.

Un alt referat s-a ocupat de studiul naturii schimbului de ioni în sol cu ajutorul atomilor marcați. Concluzia experienței indică o reținere mai bună a elementelor pămînturilor rare în sol decît a elementelor alcalino-pămîntoase.

Savanții sovietici au pus la punct numeroase instrumente noi de măsură și control, precum și de reglare automată a unor operații industriale complexe cu ajutorul izotopilor radioactivi. Dintre acestea trebuie menționate regulatoarele radioactive de nivel, densitate și alte caracteristici fizice ale soluțiilor și amestecurilor solide sau lichide de substanțe chimice. O serie de regulatoare automate au fost introduse în fabricarea îngrășămintelor chimice, a cauciucului etc. Cu ajutorul atomilor marcați s-a putut urmări metabolismul fosforului în bumbac, variind condițiile de irigare a terenurilor tratate cu îngrășaminte fosfatice în timpul înfloririi. Astfel, s-a putut determina cantitatea necesară de îngrășămînt în funcție de umiditatea solului.

O altă serie de comunicări a abordat problema obținerii unor izotopi radioactivi (^{90}Sr, ^{144}Ce, ^{147}Pm și ^{106}Ru) prin electroliza sărurilor lor în soluție apoasă sau în alcool-acetonă cu electrozi de platină sau oțel inoxidabil.

Acești compuși radioactivi servesc drept surse de radiație cu diferite aplicații practice, cum ar fi, de exemplu, eliminarea sarcinilor electrostatice în procesul de filare a fibrelor sintetice.

AL XII-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL DE MASE PLASTICE

În ultimul trimestru al anului 1960 s-a ținut la Turino — în Italia — al XII-lea congres internațional de mase plastice.

Tema principală a congresului a fost : „Dezvoltarea tehnică a rășinilor sintetice și norme pentru producția lor industrială".

La lucrările congresului au participat, pe lîngă delegați din numeroase țări, și reprezentanți ai Organizației Internaționale de Standardizare (ISO) și ai Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.).

În cadrul congresului s-a acordat o atenție deosebită construcțiilor din mase plastice, turnate și prefabricate. Una dintre zilele congresului a fost rezervată problemei cercetărilor științifice în domeniul macromoleculelor.

PRIMUL CONGRES INTERNAȚIONAL ASUPRA COROZIUNII METALELOR

Primul congres internațional asupra coroziunii metalelor va avea loc la Londra, între 10 și 15 aprilie 1961.

Lucrările congresului se vor ține pe următoarele secțiuni :

Principiile de bază ale coroziunii. Coroziunea diferitelor metale. Mediile corosive. Mijloace de protecție împotriva coroziunii. Generalități. Aspecte economice ale coroziunii. Metode de detecție a coroziunii. Formarea cadrelor de specialiști în domeniul coroziunii.

La lucrările congresului vor participa specialiști de seamă din numeroase țări, printre care : prof. I. N. Kolotvikin — U.R.S.S., dr. U. R. Evans — Anglia, prof. H. H. Uhlig — S.U.A., prof. P. Lacombe — Franța.

UTILIZAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ A R. P. UNGARE

Pînă în 1939, utilizarea schimbătorilor de ioni s-a limitat la dedurizarea apei. În ultimii ani, rășinile schimbătoare de ioni cunoscute au fost introduse în cercetare și industrie ; au fost efectuate studii pentru perfecționarea unor procedee de schimb de ioni, au fost realizate noi tipuri de rășini sintetice.

Astfel, Institutul de cercetări al industriei zahărului a cercetat problema obținerii sodei prin procedeul Solvay cu ajutorul schimbului de ioni (pe o rășină de tipul sării de sodiu a acidului polistirensulfonic).

Rezultate bune au fost obținute la elaborarea unui ionit puternic bazic pentru purificarea apei oxigenate, precum și a unei instalații pentru purificarea zemurilor de

zahăr, care furnizează zahăr cu puritatea de 90%. Ca produşi secundari se valorifică aminoacizii — în scopuri farmaceutice — şi reziduurile de la cristalizarea zahărului, cu conţinut de invertaze, care se prelucrează în miere artificială.

Acidul lactic se purifică industrial, de impurităţile anorganice, pe cationiţi ; se obţine un produs corespunzător pentru scopuri alimentare.

Schimbul de ioni a fost aplicat cu succes la fabricarea acizilor butirici din distilatul de la fermentarea aceton-butanolului, la purificarea băuturilor alcoolice de impurităţi ca HCN şi H_2SO_3, pentru absorbţia nicotinei din zeama presată de tutun.

Într-o lucrare realizată de Institutul de cercetări farmaceutice în colaborare cu Institutul de mase plastice a fost studiată absorbţia morfinei din extracte apoase şi organice cu ajutorul ioniţilor pe bază de acizi sulfonici.

Recent a fost brevetată o metodă de absorbţie pe cationiţi a oxitetraciclinei şi derivaţilor similari, în scopul obţinerii compuşilor din seria tetraciclinei.

În afară de procedeele menţionate se realizează industrial desalinizarea apei, obţinîndu-se apă liberă de germeni şi săruri, cu o rezistenţă specifică de peste 10^{-6} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Desalinizarea se aplică şi pentru purificarea soluţiilor pentru preparate farmaceutice de ionii Cl^-, SO_4^{2-}, Fe^{3+}, Ca^{2+} etc., purificarea sărurilor de zinc, purificarea vinurilor de ioni metalici şi aciditate în exces etc.

Răşinile sintetice schimbătoare de ioni elaborate de Institutul de mase plastice din Budapesta poartă numele de „Mykion", urmat de iniţiale care indică specialitatea.

FABRICAREA CAPROLACTAMEI LA UZINELE „WALTER ULBRICHT" DIN LEUNA

Uzinele chimice „Walter Ulbricht" din Leuna sînt unul dintre principalii producători de materiale plastice din Republica Democrată Germană. Caprolactama — materia primă de bază pentru fabricarea mătăsii artificiale — se fabrică din fenol pur, extras din lignit.

Fenolul se hidrogenează în prezenţa unui catalizator de nichel, la presiune medie, obţinîndu-se ciclohexanolul, care se purifică prin distilare şi se transformă apoi, prin deshidratare, în ciclohexanonă. Cu trei ani în urmă a fost pus la punct un procedeu de fabricare a caprolactamei din ciclohexanonă, cu randamente mult mai mari (85,5—90%) decît vechiul procedeu discontinuu (68,5%). Noul procedeu foloseşte hidroxilamina, care se adaugă la ciclohexanonă, în reactoare prevăzute cu agitatori. Concomitent se introduce şi amoniac, care neutralizează acizii puşi în libertate şi permite formarea hidroxilaminei.

Amestecul se încălzeşte la 90°C şi se transformă într-o leşie de sulfat de amoniu, care conţine particule fine de oxime topite. Acestea se separă de leşie şi sînt transformate, la 90—95°C, în caprolactamă. Caprolactama, înglobată în soluţia sulfurică, este separată prin neutralizarea acidului sulfuric cu o soluţie amoniacală. Se obţine astfel aşa-numitul ulei de lactamă, care conţine 30% apă şi 1,5% sulfat de amoniu. Uleiul este supus unei extracţii cu tricloretilenă ; lactama brută este distilată, obţinîndu-se cristale de caprolactamă.

Specialiştii uzinei studiază în prezent posibilitatea ameliorării procedeului şi utilizarea fenolului sintetic importat din U.R.S.S. în locul fenolului din ligniţi — care prezintă inconvenientul unei mari cantităţi de impurităţi, care reduc viaţa catalizatorilor de hidrogenare şi randamentul în ciclohexanol.

PRIMUL CONGRES DE CHIMIE COSMETOLOGICĂ

Între 31 august şi 3 septembrie 1960 s-a ţinut la München primul congres internaţional de chimie cosmetologică.

Dintre numeroasele comunicări prezentate la congres reţinem :

Determinarea materiilor grase prin spectrografie infraroşie. Determinarea apei şi absorbţia lanolinelor. Măsurarea prin reflexie spectrală a coloranţilor oxidanţi. Determinarea stearaţilor esterificaţi cu alcooli superiori în prezenţa stearaţilor alcalini. Despre eterul monobenzilic al hidrochinonei, ca agent inhibitor în formarea melaminei. Despre aerosoli.

DOCUMENTARE

În dorinţa de a veni în ajutorul inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi şi institute pentru ridicarea nivelului lor profesional şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicaţiile de specialitate asupra ultimelor noutăţi din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarăşii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacţiei, indicînd titlul materialului şi numerele indicative aflate la sfîrşitul lui.

Chimie anorganică

OBŢINEREA COMPUŞILOR PURI DE BERILIU

Compuşii puri de beriliu pot fi obţinuţi prin intermediul acetatului bazic de beriliu, cu formula $BeO.3Be(CH_3COO)_2$, care este complet insolubil în apă. Acetatul se obţine din hidroxidul de beriliu tehnic, prin dizolvare în acid acetic glacial. Acetatul este cristalizat la răcirea soluţiei, spălat cu apă, recristalizat din acid acetic glacial fierbinte şi spălat din nou cu apă. Cristalele de acetat bazic de beriliu sînt complet libere de sulfaţi şi de halogenuri, însă încă impurificate cu un nămol compus mai ales din silicat de fier şi de magneziu şi insolubil atît în acid acetic, cît şi în apă. Din acest motiv, acetatul bazic de beriliu este hidrolizat prin fierbere cu apă în hidroxid, soluţia de hidroxid de beriliu este filtrată şi transformată din nou în acetat bazic. Prin extracţia acetatului bazic cu cloroform, ultimele urme de impurităţi metalice sint eliminate, obţinîndu-se un produs ultrapur.

03—1—013

BORAX DIN COLEMANITĂ

Colemanita este un minereu compus exclusiv din acid boric şi var.

Boraxul se obţine din colemanită prin atacarea acesteia cu o soluţie de carbonat sau bicarbonat de sodiu. Reacţia are loc la temperatura de 60—70°C. Prin acest procedeu simplu se obţine borax cu o puritate ridicată ; randamentul reacţiei este de 97%.

03—1—014

UN NOU MATERIAL DE CONSTRUCȚIE DIN GRAFIT Grafitul întărit cu metale posedă proprietățile lubrifiante ale grafitului și rezistența mecanică a metalelor. Noul material conține 40—90% grafit, restul fiind fier, nichel, cupru, cobalt, argint etc.; se obține prin sinterizarea componenților. Obiectele confecționate din acest amestec au o rezistență mecanică și o stabilitate dimensională mai bună decît grafitul pur și sînt adecvate ca material de construcție pentru lagăre uscate. Cînd amestecul de grafit este mai bogat în metal, are o rezistență comparabilă cu cea a metalelor poroase și poate fi folosit la confecționarea lagărelor lubrifiate cu lichide.

Proprietățile mecanice ale grafitului întărit cu metale au fost îmbunătățite printr-un adaos de siliciură de calciu pulverizată, în timpul sinterizării în faza lichidă. 03—1—015

PRELUCRAREA PRODUSELOR DE FISIUNE ÎN MEDIU NEAPOS Folosirea dizolvanților neapoși pentru produsele de fisiune de la reactoarele nucleare nu se limitează numai la dizolvanți organici. Extracția poate fi efectuată foarte eficace și prin folosirea sărurilor sau a metalelor topite. Astfel, de exemplu, plutoniul poate fi separat de uraniu, în combustibilul epuizat, prin extracție cu magneziu sau argint topit.

Recent a fost încercată o metodă de extracție cu un amestec de săruri topite, pentru separarea produselor de fisiune dintr-un reactor, unde se întrebuințează drept combustibil nuclear un aliaj de uraniu-bismut. Aliajul topit a fost extras cu un amestec de $MgCl_2$, NaCl și KCl în stare topită, avînd loc concomitent o oxidare și o clorurare a elementelor formate prin fisiune, care aparțin primelor trei grupe principale ale sistemului periodic, precum și a pămînturilor rare. Aliajul de uraniu-bismut extras (conținînd cantități mici de zirconiu și magneziu, care servesc drept stabilizatori) se recirculă la reactor, iar topitura de săruri radioactive se depozitează la loc ferit.

La extracția cu ajutorul magneziului a plutoniului din uraniu sau din aliajele de uraniu, acesta poate fi obținut printr-o simplă distilare.

Metoda de separare în faza topită se bazează pe faptul că unele produse de fisiune sînt volatile, pe cînd oxizii unor combustibili nucleari sînt stabili. Combustibilul epuizat se menține un timp îndelungat în stare topită, cînd o serie de elemente — ceriul, bariul, neodimul, europiul, stronțiul etc. — se separă sub formă de zgură, iar elementele mai valoroase — niobiul, molibdenul, ruteniul, paladiul și rodiul — rămîn în topitură. Acest din urmă amestec poate fi prelucrat apoi prin diferite metode fizice și chimice.

A fost încercată, de asemenea, folosirea mercurului la extracția aliajelor de uraniu cu un conținut mai redus de Zr, Mo și Nb.

Zincul topit este un bun dizolvant pentru uraniu și plutoniu; pe baza acestei proprietăți este posibilă realizarea unei metode continue de obținere a uraniului din minereuri.

03—1—016

NOI CATALIZATORI DE CRACARE Uzinele „Otto Grottewohl" din R.D.G. au elaborat doi catalizatori de cracare pentru obținerea benzinei din ulei mediu și din ulei greu de gudron. Unul dintre catalizatori este format din sulfură de reniu pe un suport de pămînt filtrant activat cu acid fluorhidric; celălalt catalizator este preparat dintr-un amestec de reniu cu trioxid de molibden. Folosirea acestor catalizatori se face la presiuni înalte, cînd se obține benzină cu o cifră octanică de 72—74.

03—1—017

Chimie organică

UN NOU ANTISEPTIC La condiționarea detergenților sînt folosiți antiseptici ca hexaclorofenul și bitionolul; aceste produse sînt însă sensibile la lumină, datorită radicalului fenolic pe care-l conțin.

Un nou antiseptic — 3,4,4'-triclorcarbanilida — a fost folosit cu succes la condiționarea săpunurilor și detergenților. Noul antiseptic este bacteriostatic activ față de numeroase bacterii și în special față de *Diplococus pneumoniae* și *Pirogenes aureum*.

03—2—011

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ DIN ULEIURI GRELE Olefinele lichide obținute prin cracarea uleiurilor grele sînt tratate cu acid sulfuric. Derivații sulfonici astfel obținuți conduc, după neutralizare, la agenți activi de suprafață anionici, iar după hidroliză la alcooli secundari. Prin condensarea alcoolilor secundari cu oxid de etilenă provenit din oxidarea gazelor de cracare se obțin agenți activi de suprafață neionici.

Ținînd seamă de marea diversitate a hidrocarburilor monoetilenice conținute în uleiurile de cracare (numărul atomilor de carbon variind între 6 și 20), se pot obține agenți tensioactivi anionici și neionici, atît hidrosolubili, cît și liposolubili.

03—2—012

Biochimie și medicamente

O NOUĂ PENICILINĂ EFICACE CONTRA STAFILOCOCILOR A fost obținută o nouă penicilină semisintetică, din acidul 6-aminopenicilanic, care a fost izolat recent din diverse culturi. Din punct de vedere chimic, acest nou produs, denumit Celbenin sau Staphicilin, este 2,6-dimetoxifenil-penicilinat de sodiu, și se obține din acid 6-amino-penicilanic și din clorura acidului 2,6-dimetoxifenil-benzoic.

Noua penicilină este eficace contra stafilococilor rezistenți la penicilină obișnuită.

03—5—001

UN NOU MEDICAMENT PSIHOENERGETIC Compusul 5-fenil-2-imino-4-oxo-oxazolidina are un efect favorabil în cazurile de oboseală și astenie și mărește puterea de concentrare și de percepere mintală. Concomitent este activată memoria. Noul medicament nu a produs pînă în prezent efecte secundare dăunătoare și nu influențează sistemul circulator.

03—5—002

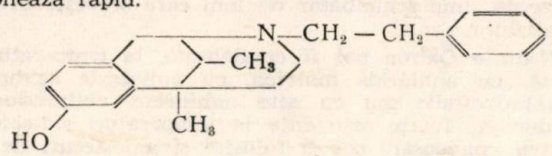
DOI AGENȚI DE STIMULARE A SISTEMULUI NERVOS CENTRAL Compușii 7-hidroxi-8-aminometil-cromonici și flavonici, substituiți la nivelul azotului, au un pronunțat efect de stimulare a sistemului nervos central și a respirației. Ei îmbunătățesc funcționarea inimii și măresc tensiunea arterială.

Acești compuși au fost sintetizați din combinațiile respective libere de azot cu ajutorul reacției Mannich. În tratamentul animalelor, 3-metil-7-hidroxi-8-dimetilamino-metil-flavona și 2-etil-3-metil-7-hidroxi-8-dimetilamino-metil-cromona sînt de 8—9 ori mai eficace decît pentametilen-tetrazolul.

03—5—003

UN NOU COMPUS ANALGETIC

Derivatul benzomorfanului, denumit Narphen, are un efect analgetic puternic şi acţionează rapid.

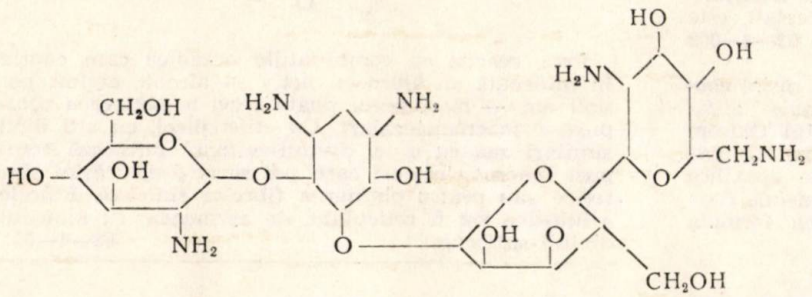


El poate fi folosit pentru micşorarea durerilor acute sau cronice şi are, în această privinţă, un efect mai puternic decît morfina, fără efectele secundare ale acesteia. 03—5—004

UN NOU COMPUS ANTIBIOTIC

Noul compus antibiotic — paramomicina — are o largă gamă de utilizare şi este eficace contra microorganismelor patogene — printre care : *Eklebsiella, Proteus, Strigella* şi stafilococi — la administrare prin injecţii subcutanate. Compusul este, de asemenea, utilizabil la infecţiile cauzate de protozoare — ca de exemplu *Entameba* şi *Trichomonas*. În acest caz se administrează oral.

Din punct de vedere chimic, paramomicina este un tetrazaharid, compus din *D*-glucosamină, desoxistreptomicină, *D*-riboză şi diamino-hexoză ; formula structurală este următoarea :



Acest antibiotic se administrează sub formă de sulfat — humatin — şi este o substanţă amorfă, stabilă, incoloră, care se dizolvă uşor în apă. Se obţine din filtratul culturilor microorganismului *Streptomycetes rimosus*.

03—5—005

Agrochimie

DETERMINAREA AZOTULUI ÎN ÎNGRĂŞĂMINTE SINTETICE

Metoda de determinare descrisă este adecvată, atît pentru dozarea azotului în amestecuri cu o proporţie ridicată de clorură-azotat, cît şi pentru materialele organice, sau pentru amestecurile care conţin ambele produse.

Analiza se efectuează în modul următor :

La o probă, care conţine 0,185 g NO_3^-, se adaugă apă, 5 g fier redus electrolitic şi 20 ml acid sulfuric 50%. Hidrogenul pus în libertate reduce nitraţii în amoniac, formîndu-se săruri de amoniu. Această metodă este superioară metodei de reducere a nitraţilor cu tiosulfaţi, prin care se formează compuşi volatili care cauzează pierderi în azot datorită formării clorurii de nitrosil.

În a doua fază a analizei se adaugă probei 4 g sulfat de potasiu pentru ridicarea punctului de fierbere şi 1,3 g oxid de mercur pentru catalizarea conversiei azotului organic ; amestecul se fierbe timp de 15 min ; apoi se adaugă 10 g K_2SO_4 şi 0,7 g HgO şi se continuă fierberea timp de încă 50 min. Se adaugă alcalii şi o sulfură sau tiosulfat şi se distilă în mod obişnuit. 03—6—004

NOI AGENŢI DE STERILIZARE A SOLULUI

Tricloracetatul de clorfenil-dimetil-uree şi tricloracetatul de fenil-dimetil-uree pot fi utilizaţi la distrugerea completă a vegetaţiei solului. Primul produs este foarte puţin solubil în apă şi se recomandă ca ierbicid. Al doilea produs, fiind uşor solubil în apă, pătrunde mai adînc în sol şi poate fi întrebuinţat pentru distrugerea plantelor cu rădăcini adînci.

03—6—005

Chimie analitică

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A UREEI

Ureea reacţionează cu hipoclorit în mediu slab alcalin, conform reacţiei :

$$CO(NH_2)_2 + 3\,HOCl \longrightarrow N_2 + CO_2 + 3H^+ + 3Cl^- + 2H_2O$$

În mod practic, ureea se oxidează cu un mare exces de hipoclorit de bariu — $Ba(OCl)_2$. Analiza se efectuează astfel :

Se încălzesc la fierbere 50 ml soluţie conţinînd 50—150 mg uree (pentru eliminarea bioxidului de carbon din soluţie) ; după răcire se adaugă soluţiei — care trebuie să rămînă slab alcalină — 6 ml HCl 0,1*n* şi 200 ml soluţie de $Ba(OCl)_2$.

Precipitatul de carbonat de bariu se filtrează, se spală cu apă şi apoi cu alcool etilic 50% şi se dizolvă într-o cantitate cunoscută de HCl 0,1*n* ; excesul de acid se retitrează cu o soluţie de NaOH *n*/10. Durata determitării : 30 min.

03—3—001

DETERMINAREA SIMULTANĂ A IONILOR FOSFAT ŞI SULFAT ÎN SUPERFOSFAT

Metoda descrisă serveşte la determinarea simultană a ionilor fosfat şi sulfat în prezenta ionilor de calciu, magneziu, aluminiu, fier şi fluor. Ionii de aluminiu si de fier trivalent au fost mascaţi cu DCTA (acid 1,2-diaminociclohexan-tetraacetic) la pH = 2∼3 ; apoi s-a adăugat EDTA (acid etilendiamino-tetraacetic) şi pH-ul a fost corectat cu amoniac şi cu o soluţie tampon la 10—10,5 pentru formarea complexelor stabile ale EDTA cu ionii de calciu şi de magneziu.

După mascarea ionilor metalici, soluţia a fost titrată în prezenţa indicatorului negru eriocrom T, cu o soluţie de $MgCl_2$ pînă la apariţia coloraţiei de tranziţie indicînd lipsa completă a EDTA-ului liber. În acest stadiu, se adaugă la soluţie alcool etilic şi ionii de fosfat se titrează cu o soluţie de $MgCl_2$, iar apoi ionii de sulfat cu $BaCl_2$. Rezultatele sînt exacte şi reproductibile.

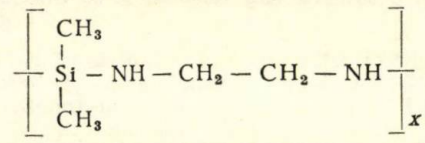
La analiza superfosfatului, probele au fost dizolvate la cald în acid clorhidric 15%. 03—3—002

Macromolecule

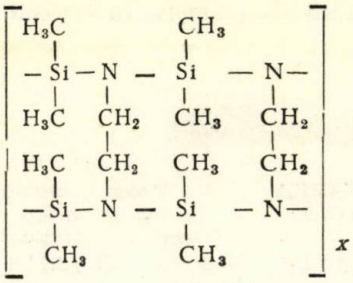
COMPUŞI MACROMOLECULARI CU CATENE DIN SILICIU ŞI AZOT

În vederea obţinerii compuşilor macromoleculari rezistenţi la temperaturi ridicate, au fost sintetizaţi compuşi ai căror catene conţin legături directe între atomii de azot şi de siliciu. Au fost sintetizaţi două tipuri de compuşi :

prima grupă silil, alternînd cu reziduuri de etilendiamină :



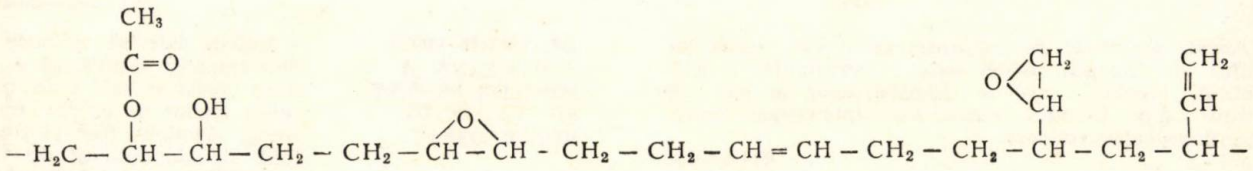
Catena principală a celuilalt compus constă exclusiv din atomi de siliciu şi de azot. Catenele principale sînt legate între ele prin atomi de carbon :



Au fost obţinuţi compuşi similari la care grupa metilică este înlocuită cu fenil sau ciclohexil.

Ambii compuşi pot fi reticulaţi cu ajutorul ionilor metalici, ca de exemplu beriliu, cupru etc. Dezavantajul acestor polimeri, încă insuficient cercetaţi, este sensibilitatea faţă de apă. 03—4—009

RĂŞINI EPOXILICE ALIFATICE Au fost obţinute răşini epoxilice polifuncţionale alifatice, denumite răşini Oxiron, care diferă foarte mult prin structura, prin reactivitatea şi prin proprietăţile lor de răşinile epoxilice obişnuite, obţinute din bisfenol şi epiclorhidrină. Oxironii sînt epoxizi olefinici cu următoarea formulă structurală generală :

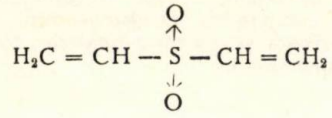


Epoxilarea parţială a olefinelor se efectuează cu ajutorul acidului peracetic, care se formează, în mediul de reacţie, din acid acetic şi apă oxigenată, în prezenţa unui schimbător de ioni care serveşte drept catalizator.

Răşinile Oxiron pot fi condensate, la temperatură joasă, cu anhidridă maleică, cu anhidrida acidului hexahidroftalic sau cu alte anhidride, obţinîndu-se condensate foarte rezistente la temperaturi ridicate ; pentru condensare pot fi folosite şi amestecuri de o anhidridă şi un glicol, ca de exemplu anhidridă maleică şi propilenglicol.

Prin adăugarea peroxizilor, gradul de reticulare creşte. Poliamidele alifatice şi aromatice — fenolul sau rezorcina — pot servi, de asemenea, drept catalizatori de condensare, însă numai la temperaturi de peste 100°C. 03—4—010

UN NOU MONOMER Divinil-sulfonul este un nou monomer ; formula chimică este următoarea :



Prin reacţie cu combinaţiile organice care conţin în moleculă un hidrogen activ — alcooli, amine, polioli etc. — monomerul poate servi la obţinerea compuşilor macromoleculari. Cu etilenglicol, cu alţi dioli similari sau cu uree, divinil-sulfonul formează compuşi macromoleculari care pot servi drept răşini sintetice sau pentru obţinerea fibrelor sintetice. Fibrele celulozice pot fi reticulate, de asemenea, cu ajutorul divinil-sulfonului. 03—4—011

INFORMAŢII ECONOMICE

ASPECTE ALE PRODUCŢIEI DE CAUCIUC SINTETIC PE PLAN MONDIAL

În ultimii ani, se constată pe plan mondial o dezvoltare puţin obişnuită a industriei de cauciuc. Această dezvoltare se manifestă nu numai prin creşterea consumului total de cauciuc (natural şi sintetic), dar îndeosebi prin modificarea raportului cauciuc sintetic/cauciuc natural, în favoarea cauciucului sintetic. Dacă în anul 1955 numai cinci ţări produceau cauciuc sintetic, în anul 1960 numărul ţărilor producătoare a crescut la 12, patru din ele fiind ţări socialiste.

Creşterea producţiei de cauciuc sintetic pe plan mondial se datoreşte îndeosebi cererilor tot mai accentuate de cauciuc în diferite ramuri industriale, preţului mai scăzut al cauciucului sintetic faţă de cel natural, precum şi calităţii din ce în ce mai bune a diferitelor tipuri de cauciuc sintetic (tabela 1).

Cauciucul natural, cunoscut de europeni încă de la începutul secolului al XVII-lea, a început să fie utilizat pe scară mai largă din anul 1830. În ceea ce priveşte structura chimică a cauciucului natural, s-a stabilit că este vorba de un polimer al izoprenului, cu minimum 95% configuraţia „cis".

Întrucît producţia mondială de cauciuc natural creşte mult prea încet faţă de consumul de cauciuc, nevoile de cauciuc sînt acoperite cu ajutorul unor cantităţi din ce în ce mai mari de cauciuc sintetic. Pe lîngă acest considerent, producţia de cauciuc sintetic este funcţie şi de o seamă de factori tehnici şi economici. În tabela 2 se prezintă o estimaţie a consumului mondial de cauciuc natural şi sintetic.

Cauciucurile sintetice folosite în prezent se împart în două categorii :

— cauciucuri cu utilizare generală — care reprezintă 80—85% din producţia mondială de cauciuc sintetic (de exemplu, copolimerii butadienă-stiren şi butadienă-metil-stiren) ;

— cauciucuri cu utilizări speciale — care reprezintă 15—20% din producţia mondială de cauciuc sintetic (de exemplu cauciucul butil, cauciucul policloroprenic, cauciucul nitril, cauciucul pe bază de siliconi).

Tabela 1

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI MONDIALE DE CAUCIUC NATURAL ŞI SINTETIC *
(mii t)

Anul	Total	Natural	Sintetic	Sintetic, %
1910	100	100	—	—
1920	297	297	—	—
1938	1 017	925	92	9
1950	2 701	1 890	811	30
1955	3 486	1 943	1 543	44
1958	3 746	1 986	1 760	47
1959	4 135	2 065	2 070	50

* În parte estimată.

În ţările industriale, consumul de cauciuc sintetic variază în prezent între 2,25—6,35 kg/cap de locuitor. Dacă se urmăreşte consumul de cauciuc sintetic faţă de consumul total de cauciuc, se poate constata că în Uniunea Sovietică acest consum reprezintă circa 70%, în Statele Unite 69%, în Canada 60%, în R. F. Germană 39,4%, iar în R. P. Polonă 34%.

Prima fabrică de cauciuc sintetic din lume a fost pusă în funcţiune în anul 1932, la Iaroslavl, în Uniunea Sovietică. Această uzină producea un cauciuc sintetic pe bază de butadienă, obţinută la rîndul ei prin procedeul Lebedeev, din alcool etilic. Tot în anul 1932 a început fabricaţia de cauciuc sintetic la uzina din Voronej, iar în anul 1933 a început să producă cauciuc sintetic o nouă uzină la Iefremov.

Tabela 2

CONSUMUL MONDIAL DE CAUCIUC NATURAL ŞI SINTETIC *
(mii t)

Anul	Total	Natural	Sintetic
1938	1 010	920	90
1950	2 550	1 750	800
1955	3 430	1 910	1 520
1957	3 565	1 915	1 650
1959	4 065	2 065	2 000

* În parte estimat.

Industria de cauciuc sintetic s-a dezvoltat rapid în U.R.S.S., producţia atingînd în anul 1938 circa 85 000 t, adică 92,4% din producţia mondială a acelui an. Cu toate distrugerile suferite în timpul celui de-al doilea război mondial, industria de cauciuc sintetic din Uniunea Sovietică s-a dezvoltat continuu, atît cantitativ, cît şi din punct de vedere al sortimentelor fabricate. În prezent, U.R.S.S. produce cauciuc sintetic pe bază de butadienă, copolimeri de butadienă — ca stiren şi butadienă cu metil-stiren — copolimeri de butadienă cu nitril acrilic, policloropren, butilcauciuc, precum şi diverse tipuri de latex.

Producţia de cauciuc sintetic în ţările capitaliste a început abia în anul 1938 în Germania şi în anul 1943 în Statele Unite. În aceste state, cu deosebire în S.U.A., producţia de cauciuc sintetic a fost considerabil influenţată de crizele economice, prezentînd o scădere apreciabilă în anul 1954 faţă de anul 1953. În anii următori, creşterea producţiei de cauciuc sintetic s-a efectuat într-un ritm mult mai lent decît în U.R.S.S. şi R. D. Germană.

Obţinerea pe cale sintetică a unui produs similar, ca structură chimică, cauciucului natural, a fost posibilă abia în ultimii ani. Aceasta se datoreşte, pe de o parte, faptului că sinteza izoprenului era scumpă, iar pe de altă parte, imposibilităţii de a reproduce prin polimerizare configuraţia „cis" a cauciucului natural. Cercetările privind posibilităţile de utilizare a unor noi tipuri de catalizatori au permis obţinerea unui cauciuc poliizoprenic sintetic asemănător celui natural, precum şi sinteza unor noi tipuri de cauciuc sintetic, cărora li se prevede în anii următori o importantă dezvoltare. Este vorba de cauciucul polibutadienic cu structură ordonată şi de copolimerul propilenă-etilenă. În tabela 3 se prezintă proprietăţile acestor noi tipuri de cauciuc sintetic, în comparaţie cu cauciucul natural şi cauciucul sintetic pe bază de butadienă-stiren.

Tabela 3

PROPRIETĂŢILE UNOR CAUCIUCURI SINTETICE

Proprietăţi	Cauciuc natural	Poliizopren	Copolimer butadienă-stiren
Rezistenţa la rupere, kg/cm	287	266	254
Alungirea la rupere, %	600	600	400
Elasticitatea, %	81	80	73

Cele mai mari cantităţi de cauciuc natural şi sintetic se folosesc în prezent la fabricarea anvelopelor pentru autovehicule. În Uniunea Sovietică, de exemplu, 75% din consumul total de cauciuc se întrebuinţează în acest scop. Cantităţi mai mici de cauciuc se folosesc apoi pentru fabricarea articolelor tehnice şi a încălţămintei.

În ceea ce priveşte aspectele economice ale producţiei de cauciuc natural şi sintetic, sînt de menţionat o serie de fenomene specifice. Cauciucul natural a înregistrat în ultimii 10 ani variaţii de preţ extrem de mari, datorită faptului că la bursele ţărilor capitaliste el este speculat în mod deosebit. În anul 1960, de exemplu, preţul cauciucului natural a fost de 3,3 ori mai ridicat faţă de anul 1949 şi de două ori mai mare faţă de anul 1953. În aceeaşi perioadă de timp, cauciucul sintetic îşi menţine practic constant preţul, remarcîndu-se o uşoară creştere pentru anul 1960.

În U.R.S.S. au fost efectuate o serie de calcule deosebit de interesante asupra preţului de cost al diferitelor tipuri de cauciuc sintetic, tocmai în vederea alegerii metodelor celor mai avantajoase de sinteză. Din datele cuprinse în tabela 4 se observă că procedeele care folosesc materii prime petrochimice sînt cele mai avantajoase.

Tabela 4

PREŢUL DE COST AL UNOR TIPURI DE CAUCIUC SINTETIC ÎN U.R.S.S.

Tipul	Materia primă	Preţul de cost (unităţi convenţionale)
Metilstirenic	alcool alimentar	100
Metilstirenic	alcool sintetic	65
Metilstirenic	butan	60
Poliizoprenic	izobutan şi formaldehidă	90
Poliizoprenic	izopentan	75
Policloroprenic	acetilenă din carbid	60
Policloroprenic	acetilenă din hidrocarburi gazoase	50

În prezent se depun eforturi susținute pentru a îmbunătăți tehnica polimerizării, îndeosebi la tipurile noi de cauciuc sintetic (poliizoprenic, polibutadienic și polipropilenic) deoarece, după cum se observă și din tabela 4, aceste cauciucuri sînt mai scumpe decît tipurile clasice de cauciuc sintetic. În ceea ce privește polimerizarea ionică a noilor tipuri de polimeri, deși nu există încă date economice ale instalațiilor industriale, se pot totuși face o serie de considerații care să ne furnizeze o orientare în acest domeniu.

Dacă se consideră, într-o primă aproximație, că prețul de cost al unui polimer depinde în cea mai mare măsură de costul monomerilor folosiți și de costul polimerizării, se poate întocmi o tabelă comparativă a „costului primar" pentru diferite tipuri de cauciuc (tabela 5).

Tabela 5

„COSTUL PRIMAR" DE OBȚINERE AL NOILOR TIPURI DE ELASTOMERI, EXPRIMAT ÎN UNITĂȚI CONVENȚIONALE

Costuri	Cauciuc butadienă-stiren	Cauciuc poliizo-prenic	Cauciuc polipro-pilenic	Cauciuc polibuta-dienic
Costul monomerilor	52,83	56,64	22,64	56,64
Costul polimerizării	47,17	75,36	75,36	75,36
Costul primar	100,00	132,00	98,00	132,00

Din tabela 5 reiese clar faptul că polimerizarea ionică, aplicată la obținerea noilor elastomeri, este de 1,5 ori mai scumpă decît polimerizarea în emulsie. În ceea ce privește prețul monomerilor, acesta este sensibil egal, cu excepția propilenei, care este mult mai ieftină și care permite realizarea unui „cost primar" al cauciucului polipropilenic egal cu acela al cauciucului butadienă-stiren. Cu toate acestea se pare că din punct de vedere calitativ cauciucul polipropilenic nu justifică de deplin speranțele pe care le-a trezit la început. Fără îndoială că viitorul ne va arăta dacă cauciucul polipropilenic este sau nu un cauciuc sintetic cu utilizări generale.

Datorită proprietăților superioare pe care le prezintă, cauciucurile poliizoprenice și polibutadienice vor cunoaște în anii următori o rapidă dezvoltare. În Uniunea Sovietică, de exemplu, producția de cauciuc poliizoprenic va reprezenta în anul 1965 25% din producția totală de cauciuc sintetic.

Cu toată creșterea rapidă a producției de cauciucuri sintetice de tip nou, cel puțin în următorii 5—6 ani principalele tipuri de cauciuc sintetic fabricate pe plan mondial vor rămîne cauciucurile pe bază de butadienă și stiren, respectiv pe bază de butadienă și metil-stiren. Producția mondială de cauciuc sintetic va crește considerabil în următorii 10 ani, datorită faptului că diferența dintre producția de cauciuc natural și consumul total de cauciuc va fi tot mai mare. În tabela 6 se prezintă o serie de estimații ale consumului de cauciuc pe plan mondial și ale producției de cauciuc (natural + sintetic) pînă în anul 1970.

Tabela 6

PREVIZIUNI PRIVIND CONSUMUL ȘI PRODUCȚIA DE CAUCIUC ÎN PERSPECTIVĂ

(mii t)

Consum și producție	1965	1970
Consumul de cauciuc	7 400	9 600
Producția de cauciuc natural	2 400	2 600
Producția de cauciuc sintetic	5 000	7 000

Aceste estimații pot fi justificate în primul rînd prin creșterea rapidă a motorizării într-un număr din ce în ce mai mare de țări. Dealtfel, în perioada anilor 1950—1960 producția mondială de cauciuc a crescut de la 2,7 milioane t pînă la 4,7 milioane t, iar cea de cauciuc sintetic de la 811 000 t pînă la 2 600 000 t, adică de 3,20 ori.

O dezvoltare puțin obișnuită va cunoaște industria cauciucului sintetic din țările socialiste. În anul 1965, sase țări socialiste — U.R.S.S., R.D. Germană, R.P. Polonă, R.S. Cehoslovacă, R.P. Chineză și R.P. Romînă — vor produce împreună circa 50% din producția mondială de cauciuc sintetic. În anul 1965, conform datelor comunicate pînă în prezent, vor exista fabrici de cauciuc sintetic într-un număr de 22 de țări. Odată cu dezvoltarea cantitativă a industriei de cauciuc sintetic vor fi create noi tipuri de cauciucuri sintetice; cu toate acestea însă, cauciucul natural nu va fi înlăturat. Atît cauciucul natural cît și cele sintetice prezintă proprietăți valoroase, care adesea se completează. Folosind amestecuri de cauciuc natural și sintetic este posibilă realizarea unui important număr de articole tehnice.

Referitor la materiile prime folosite în industria cauciucului sintetic, se prevede o orientare tot mai accentuată spre produsele petrochimice, asigurîndu-se pe această cale posibilitatea realizării de produse finite în condiții economice avantajoase.

I. V. Paramanov: **Îmbunătăţirea topirii plumbului în cuptoare verticale.** Ţvetnîe metallî, nr. 11/1960, p. 27—32.

Sînt analizate propunerile prof. F. M. Loskutov referitoare la topirea concentratelor plumboase în cuptoare verticale (Water-Jacket):
— necesitatea de a se lucra cu şarje bogate în plumb;
— factorii care determină calitatea aglomeratului şi a şarjei;
— compoziţia zgurilor şi raporturile necesare între componenţii şarjei.
Este indicată posibilitatea unui calcul de şarjă care să corespundă cu rezultatele practice obţinute la uzine care au atins o productivitate de 81 t/m²/24 h, cuptoarele lucrînd cu o coloană de material de 4,5 m; la uzine dotate cu instalaţii Fuming este recomandabilă topirea cu zguri bogate în zinc (15—20% ZnO), care vor fi ulterior tratate pentru valorificarea zincului şi plumbului.

M. I. Smirnov, S. M. Rubincik: **Carbonatarea soluţiilor de aluminiu,** Ţvetnîe metallî, nr. 11/1960, p. 48—54.

La uzina de aluminiu de la Tihvin a fost efectuată la scară semi-industrială carbonatarea soluţiilor de aluminiu, cu admisia CO_2 printr-o conductă verticală introdusă prin partea superioară în vas şi agitarea soluţiilor pe principiul aeroliftului.
Rezultatele obţinute:
— coeficientul de folosire a bioxidului de carbon în funcţie de înălţimea stratului (de la 50 la 62%);
— durata carbonatării, maximum 10 h;
— precipitarea a 93—97% din Al_2O_3;
— înălţimea stratului de barbotare, 1 200—1 760 mm;
— o scădere a consumului de energie şi investiţii mai mici;
permit trecerea la fază industrială.

I. I. Kerşanski: **Topirea electrică a concentratelor aurifere prăjite,** Ţvetnîe metallî, nr. 11/1960, p. 44—77.

La Institutul de mine şi metalurgie din Caucazul de Nord a fost studiat un procedeu pirometalurgic de prelucrare a concentratelor aurifere. A fost efectuată pe scară de laborator topirea în cuptoare electrice cu adaosuri de fondanţi (Na_2CO_3, CaO) şi litargă, în vederea colectării aurului şi argintului în plumbul topit rezultat. S-a lucrat cu concentrate care conţin 600 g/t Au, 1 139 g/t Ag, 61,8% SiO_2, 17,46% Fe etc. Productivitatea cuptoarelor a fost de 4,7 t/m²/24 h, cu un consum de 960 kWh/t şarjă.
Randamentul de extragere a aurului şi argintului în plumb în condiţiile de lucru optime (40% adaos de litargă, temperatura 1 050—1 200°C, adaos de fier etc.) a fost de 98,8%, respectiv 97,2%.

H. G. Moskviceva, G. I. Ciufarov: **Reducerea oxidului de fier şi a magnetitului cu amestecuri de hidrogen şi oxid de carbon la temperaturi scăzute.** Jurnal prikladnoi himii, vol. 33, nr. 10/1960, p. 2212—2215.

Se prezintă o serie de date experimentale cu privire la reducerea oxizilor de fier (Fe_2O_3 şi Fe_3O_4) cu amestecuri variabile de H_2 şi CO. Studiul cineticii acestor reacţii arată că viteza de reducere a Fe_2O_3 creşte cu mărirea concentraţiei CO în amestecul reducător. În faza a doua de reducere a Fe_3O_4, creşterea concentraţiei hidrogenului favorizează reducerea la temperaturi scăzute (275°C). O serie de tabele redau compoziţiile amestecurilor gazoase iniţiale, precum şi ale produşilor gazoşi ai reacţiei.

A. E. Kretov, N. F. Silin, A. M. Korceaghina, G. V. Lakşin, S. N. Kitaina: **Sinteza acidului tereftalic prin intermediul derivaţilor clormetilici ai hidrocarburilor aromatice.** Jurnal prikladnoi himii, vol. 33, nr. 10/1960, p. 2329—2336.

A fost studiată sinteza acidului tereftalic din toluen şi homologii acestuia prin intermediul derivaţilor lor clormetilaţi. În studiul procesului de clormetilare a toluenului au fost obţinute, cu randament de 95%, clorurile de xilil izomere. Au fost sintetizaţi cu randament de 90% derivaţii clormetilici ai etilbenzenului şi cu randament de 80% ai cumenului.
Prin oxidarea clorurilor de xilil-, etilbenzil- şi izopropilbenzil cu acid azotic diluat, la presiune atmosferică, au fost obţinuţi acizii toluici (cu randament de 86%), acizii etilbenzoici (cu randament de 90%) şi acizii izopropilbenzoici (cu randament de 78%).
Au fost propuse două variante de separare a acizilor toluici: *1)* cu ajutorul sărurilor de calciu; *2)* prin precipitare fracţionată cu acid clorhidric din soluţia sărurilor de sodiu.
A fost studiat procesul de oxidare a acidului *p*-toluic la acid tereftalic cu acid azotic diluat în autoclavă, la presiune de 30 at şi temperatura de 140—150°C; randamentul — 86%.
A fost elaborată o metodă de obţinere a dimetiltereftalatului din acid tereftalic şi metanol, în prezenţa acidului clorhidric, cu randament de 96%.

A. A. Berlin: **Direcţiile principale de cercetare a transformărilor chimice ale macromoleculelor.** Uspehi himii, vol. 29, nr. 10/1960, p. 1189—1229.

La începutul articolului autorul prezintă transformările intramoleculare ale macromoleculelor (reacţii de scindare şi ciclizare), reacţiile macromoleculelor cu substanţele cu greutate moleculară scăzută, neînsoţite de creşterea lanţurilor polimere (reacţii de substituţie, reacţii ale grupelor funcţionale ale macromoleculelor, reacţii de adiţie la dublele legături ale macromoleculelor).
Se trec apoi în revistă reacţiile de creştere a lanţurilor polimere (sinteza bloc-polimerilor liniari şi sterici).
Ultimul capitol tratează reacţiile grupelor macromoleculare şi ale centrilor activi ai macromoleculelor, însoţite de creşterea lanţului polimer (polimerizarea şi copolimerizarea prin grefare a polimerilor cu centri activi şi a polimerilor nesaturaţi, copolimeri tridimensionali, copolimeri grefaţi prin reacţii de policondensare şi polimerizare în trepte, reacţii de reticulare).

D. I. Reabcikov, E. A. Terentieva: **Noutăţi în domeniul metodelor de separare a elementelor pămînturilor rare.** Uspehi himii, vol. 29, nr. 10/1960, p. 1295—1300.

Se prezintă o serie de perfecţionări ale metodelor clasice de separare a elementelor pămînturilor rare. Astfel, pentru accelerarea procesului de cristalizare şi precipitare fracţionată, se introduc agenţi de complexare (acetat şi oxalat de amoniu, EDTA). Metoda de extracţie cu solvenţi organici, realizată continuu, permite separarea Ce^{4+} cu ajutorul eterului etilic, a Gd, Sm etc. Ca agenţi de extracţie noi se utilizează acizii di- şi monoalchilfosforici, trialchilfosfaţii, derivaţii fosfinei etc.

O altă metodă larg răspîndită este schimbul de ioni, folosind ca agent de eluare acidul citric şi sărurile sale în baterii de coloane de extracţie. Dintre eluanţii mai noi se citează: acidul lactic, glicolic, γ-oxiizobutiric, nitriltriacetic, EDTA. Dintre celelalte metode se examinează cromatografia pe hîrtie şi electrocromatografia, metode de oxidoreducere, metoda magnetică.

V. A. Kargin, A. V. Topciev, B. A. Krenţel, L. S. Polak B. E. Davidov: **Proprietăţile semiconductoare ale materialelor polimere.** Jurnal vsesoiuznogo himiscekogo obşcestva. im. D. I. Mendeleeva, vol. V, nr. 5/1960, p. 507—514.

Se prezintă un studiu al proprietăţilor semiconductoare ale macromoleculelor polimere cu duble legături conjugate. Se consideră că impurităţile acceptoare de electroni şi introducerea ionilor metalici în catena macromoleculei favorizează apariţia caracterului semiconductor. A fost studiat efectul orientării şi al proprietăţilor paramagnetice ale polimerilor semiconductori asupra caracteristicilor lor fizico-electrice.

În încheiere se descriu pe scurt sinteza şi proprietăţile unor polimeri semiconductori noi, ca de exemplu: produşii transformării termice a poliacrilonitrilului, poliamino-chinonele, produşii de policondensare ai anhidridei ftalice cu *p*-fenilendiamina şi hidrochinona.

G. V. Samsonov: **Noi semiconductoare termorefractare şi utilizarea lor.** Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obşcestva im. D. I. Mendeleeva, vol. V, nr. 5/1960, p. 515—522.

Pentru realizarea unor materiale semiconductoare cu rezistenţă termică şi chimică ridicată, cu aplicaţii în chimie, metalurgie, energetică etc., au fost studiate aliajele metalelor de tranziţie cu borul, azotul, carbonul şi siliciul.

Se prezintă proprietăţile electrofizice ale siliciurilor de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, La, Ce şi Pr, ale azoturii de siliciu (Si_3N_4) şi de bor (BN), ale aliajelor borului cu siliciul şi carbonul, ale fosfurii de bor (BP) etc.

Au fost descrise construcţia şi caracteristicile termocuplurilor, termistorilor, elementelor de încălzire din semiconductoare termorefractare, utilizate pe scară largă în automatizare şi electrotehnică.

N. P. Lujnaia: **Analiza fizico-chimică a semiconductoarelor.** Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obşcestva im. D. I. Mendeleeva, vol. V., nr. 5/1960, p. 562—570.

După un scurt istoric al dezvoltării lucrărilor de cercetare a sistemelor cu faze semiconductoare în U.R.S.S. şi în alte ţări, autoarea trece în revistă datele experimentale asupra sistemelor binare (de tipul Bi-Te, Sb-Te, Ge-Si) şi ternare (Sn-Te-Pb, Sn-Ge-Te, Pb-Se-Te etc.). Se prezintă diagramele de stare şi diagramele de variaţie ale proprietăţilor semiconductoare, în funcţie de modificarea compoziţiei sistemelor complexe.

M. T. Borok, E. T. Alitovschi: **Aparat automat pentru determinarea microconcentraţiei oxigenului.** Zavodskaia laboratoria, nr. 10/1960, p. 1162—1164.

Se descrie detaliat, arătîndu-se schemele constructive, un aparat pentru determinarea urmelor de oxigen (5.10^{-5}—10^{-1} %O_2) în gaze care nu conţin componente acide. Construcţia aparatului se bazează pe folosirea unui element galvanic alcalin cu electrod de argint. În urma acţiunii depolarizante a oxigenului, care pătrunde în electrolit, difuzînd pe suprafaţa electrodului de argint, are loc reacţia, care duce la formarea unui curent electric în circuitul exterior al pilei; intensitatea acestui curent permite măsurarea cantităţii de oxigen. Scara aparatului este gradată de la 0 la 0,02 % O_2, în volume. Eroarea maximă = 10%. Aparatul funcţionează continuu, cu un decalaj al citirii de maximum 3 min.

I. V. Melihov: **Cristalizarea simultană a cristalelor de bază şi a microimpurităţilor.** Radiohimia, nr. 5/1960, p. 509—520.

Studiul cristalizării simultane a microimpurităţilor cu cristalele componentei de bază prezintă o deosebită importanţă pentru elaborarea metodelor rapide de separare si concentrare a elementelor radioactive, pentru purificarea substanţelor prin cristalizare şi pentru obţinerea unor cristale cu anumite caracteristici fizice.

Pe baza unui bogat material experimental, au fost deduse legile teoretice ale proceselor de cristalizare simultană, arătîndu-se condiţiile în care predomină formarea cristalelor componentei principale şi influenţa gradului de saturare a solutiilor asupra coeficientului de repartiţie a impurităţilor.

N. Nesmeianov, N. E. Handamirova: **Despre relaţia dintre căldura de sublimare a elementelor şi aşezarea lor în sistemul periodic.** Vestnik Moscovscogo Universiteta, Seria Himia, nr. 4/1960, p. 28—32.

A fost studiată legătura dintre căldura de sublimare — care caracterizează energia de legătură dintre atomii sau moleculele unui corp solid — şi numărul de ordine al elementului respectiv în tabloul periodic. Pentru studiu au fost folosite datele relative la căldurile de sublimare la 298°K. Au fost trasate curbele variaţiei căldurii de sublimare standard, în funcţie de numărul de ordine al elementelor, şi a fost dovedit că există o dependenţă liniară între căldura de sublimare, greutatea atomică şi distanţa interatomică în cristalele elementelor.

L. I. Nekrasov, N. I. Kobozev, E. N. Eremin: **Reacţiile atomilor şi radicalilor la temperaturi joase. I. Sinteza apei oxigenate din vapori de apă.** Vestnik Moscovscogo Universiteta, Seria Himia, nr. 4/1960, p. 12—18.

Au fost studiate detaliat, din punct de vedere teoretic şi experimental, condiţiile de obţinere a apei oxigenate din vapori de apă supuşi efectului descărcărilor electrice în vid si apoi condensaţi la temperaturi scăzute (între —70°C şi —196°C). Au fost elaborate succesiv diferite tipuri de vase de captare pentru produsele reacţiei — ale căror schiţe sînt date în articol — şi s-a stabilit că atunci cînd se folosesc capcane de construcţie adecvată, în care vaporii de apă care ies din zona de disociere pot veni imediat în contact direct cu suprafaţa de condensare răcită cu azot lichid, se poate obţine H_2O_2 de concentraţie 60%, la un randament molar de 25%.

M. P. Verşinina şi E. V. Kuvşinki: **Studiul destrucţiei polimetilmetacrilatului şi a polistirenului după variaţia greutăţii lor moleculare.** Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 10/1960, p. 1486.

Prin prelucrarea mecanică (strunjire, calandrare, presare, măcinare etc.) substanţele polimere suferă o micşorare a greutăţii lor moleculare. Acest fenomen se explică prin supraîncălziri care apar local sau prin faptul că deformaţiile locale cauzate de prelucrarea mecanică a polimerilor sînt însoţite de obicei de ruperea unor macromolecule supratensionate şi de formarea de radicali polimeri liberi.

Studiind transformările de acest gen, care au loc în cazul obţinerii prin tăiere de strunjitură de polimetilmetacrilat şi polistiren atactic, autorii au constatat că gradul de destrucţie a ambelor materiale

polimere amintite depinde de grosimea strunjiturii tăiate, de viteza de tăiere cît şi de greutatea moleculară a polimerului.

V. A. Karghin, G. S. Markova, V. P. Kovaleva: **Studiul structurii şi proprietăţilor copolimerilor de etilenă şi propilenă.** Visokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 10/1960, p. 1531.

Studiul structurii şi al proprietăţilor copolimerilor de etilenă şi propilenă are drept scop determinarea condiţiilor de obţinere a unor copolimeri cu proprietăţi mecanice cît mai bune.

Copolimerizînd aceşti doi monomeri în condiţii optime pentru obţinerea unor structuri regulate, autorii au constatat că copolimerii obţinuţi au o structură cristalină, gradul de perfecţionare a domeniilor de cristalinitate scăzînd odată cu creşterea neregularităţii în lanţ. Difracţia domeniilor cristaline ale copolimerului este structural identică cu cea a polietilenei şi polipropilenei, lipsind complet structurile intermediare sau schimbări ale parametrilor care să indice apariţia unor tensiuni în cristale.

I. L. Derkovscaia: **Cleiuri ureo-formaldehidice pentru lipirea lemnului.** Plasticeskie massî, nr. 8/1960, p. 11.

Proprietăţile cleiurilor ureo-formaldehidice pentru lemn sînt de mult apreciate. În scopul ameliorării stabilităţii acestor cleiuri, la Institutul de cercetări ştiinţifice pentru mase plastice au fost elaborate o serie de cleiuri ureo-formaldehidice modificate, care corespund integral scopului propus. Ca modificatori au fost întrebuinţaţi, printre alţii, dietilenglicolul şi melamina.

Este interesant de remarcat că o înlocuire de uree cu melamină în proporţie de numai 10% măreşte sensibil stabilitatea la umezeală a cleiului. Dacă această proporţie se măreşte la 20%, cleiul rezistă la fierbere în apă timp de o oră. Răşina ureo-melamino-formaldehidică se obţine printr-un proces de condensare în două trepte ; prima se efectuează într-un mediu slab acid, iar cea de-a doua într-unul slab alcalin. În timpul celei de-a doua faze se şi îndepărtează apa, astfel încît concentraţia răşinii să ajungă în final la 70%. Drept catalizator de întărire se recomandă o soluţie de 15—20% acid fosforic.

Printre remarcabilele calităţi ale acestei răşini modificate pot fi amintite : *1)* rezistenţa mare a lipiturii în stare uscată (200 kg/cm^2) ; *2)* scăderea redusă a rezistenţei lipiturii după menţinerea obiectelor respective în apă (după 48 ore, rezistenţa lipiturii scade proporţional cu cea a lemnului).

N. N. Sokolov, V. V. Astachin şi K. A. Andrianov : **Folosirea pe cale industrială a peroxidului de benzoil.** Plasticeskie massî, nr. 8/1960, p. 48.

Pe lîngă utilizarea peroxidului de benzoil ca iniţiator al reacţiilor de polimerizare, acesta a găsit în ultimii ani un vast domeniu de utilizare ca agent de vulcanizare a cauciucurilor organo-silicice.

Studiind folosirea peroxidului de benzoil ca agent de vulcanizare a cauciucului SKT, autorii propun înlocuirea introducerii acestuia sub formă uscată în masa supusă vulcanizării cu folosirea unui amestec de peroxid de benzoil şi dietilsiloxan (lichid) în proporţie de 1 : 1.

Pasta astfel obţinută prezintă un dublu avantaj : folosirea ei este mult mai puţin periculoasă şi în acelaşi timp peroxidul de benzoil se repartizează mai repede şi omogen pe valţuri în amestecul brut de cauciuc.

V. I. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Karghin şi A. A. Scetinin : **Influenţa presiunii asupra formării microstructurii lanţurilor polimere în procesul de polimerizare.** Visokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 11/1960, p. 1722.

Se ştie că raportul cantitativ dintre structurile izo- şi sindio- dintr-un polimer este condiţionat de raportul dintre constantele vitezelor de adiţie a monomerului la lanţul polimer în cele două poziţii (izo şi sindio). Deoarece presiunea reprezintă unul dintre factorii care influenţează constanta de viteză a reacţiei chimice, rezultă că acest parametru va avea şi o influenţă bine precizată asupra microstructurii lanţului polimer.

În sensul acesta, autorii au studiat influenţa unor presiuni înalte asupra procesului de polimerizare a metilmetacrilatului, şi anume asupra microstructurii lanţurilor polimere formate.

L. S. Tocareva, N. V. Mihailov, Z. I. Potiomkina şi M. V. Kovaleva: **Procesul şi mecanismul de îmbătrînire a fibrelor sintetice. II. Studiul stabilizării fibrelor poliamidice.** Visokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 11/1960, p. 1728.

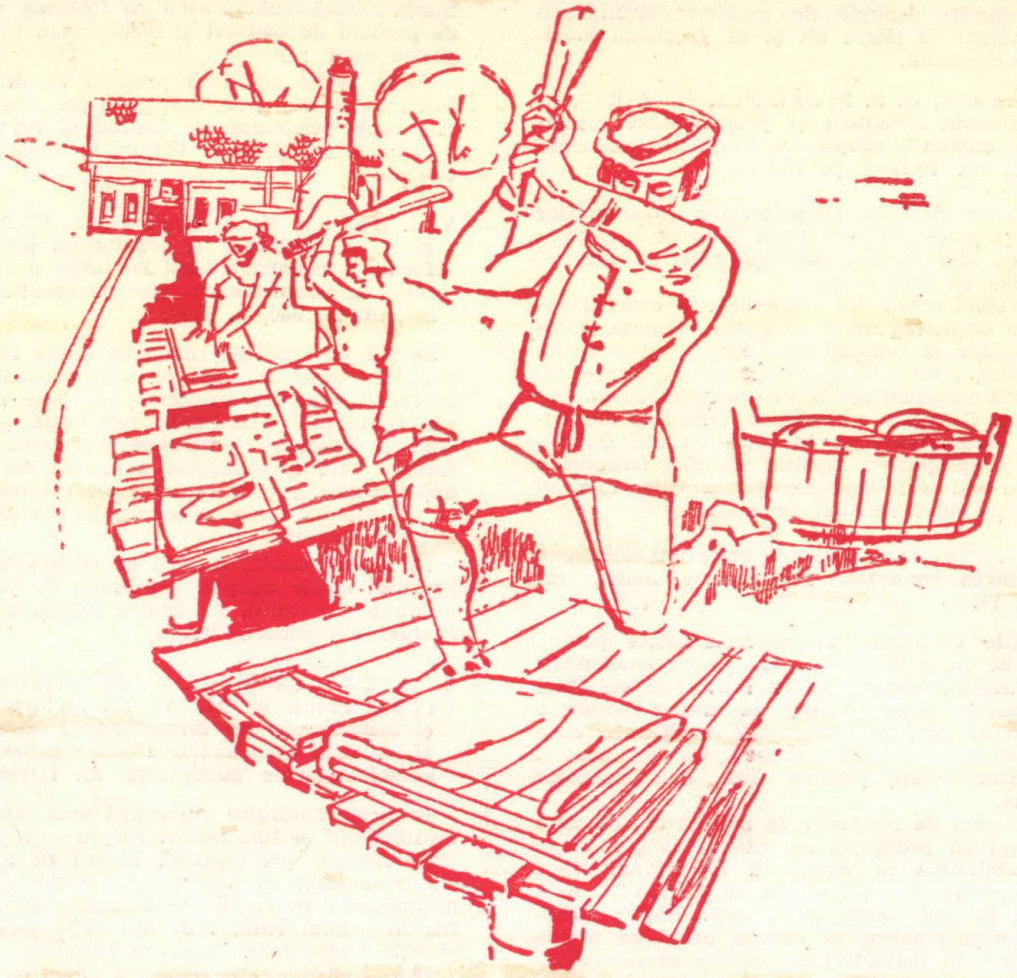
În urma studiului influenţei unui număr mare de antioxidanţi şi luminofori asupra variaţiei proprietăţilor fibrelor poliamidice, autorii au ajuns la concluzia că stabilizatorii cei mai eficace sînt diaminele aromatice şi derivaţii lor. Dintre aceştia se recomandă, în primul rînd, *N,N'*-di-ß-naftol-*p*-fenilendiamina şi *N,N'*-fenilciclohexil-p-fenilendiamina.

Este interesant de remarcat faptul că unii luminofori — ca de exemplu oxifenilbenzoxazolul — posedă în acelaşi timp şi proprietăţi caracteristice substanţelor care frînează procesul de destrucţie termooxidantă.

N. Iordanov, Hr. Daiev: **Determinarea fotometrică a ceriului cu *o*-toluidină.** Jurnal analiticeskoi himii, vol. 15, nr. 4/1960, p. 443—445.

Se stabileşte o metodă fotometrică selectivă şi sensibilă pentru determinarea ceriului cu *o*-toluidină. Ceriul a fost separat, împreună cu lantanidele, sub formă de oxalat. Oxalaţii obţinuţi se transformă în oxizi, care se dizolvă apoi în acid sulfuric concentrat. Se adaugă soluţia de *o*-tolidină şi se măsoară extincţia soluţiei galbene obţinute. Coeficientul de extincţie molară are valoarea 9 500. Recţia cu *o*-toluidina este de 20 ori mai sensibilă decît cu H_2O_2. Această metodă permite determinarea ceriului în prezenţă de toriu, elemente ale pămînturilor rare, fier, aluminiu, mangan şi titan. Metoda a fost aplicată la determinarea ceriului în apatite, titanite şi monazite.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia : Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria : str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.



Pentru o muncă raţională

operaţiile de lungă durată sînt de neconceput. Astăzi maşinile moderne uşurează spălatul şi călcatul. Prin folosirea produselor noastre speciale de mare eficacitate

DITALAN, LIMPIGEN, SPELLIN

se realizează o creştere a economicităţii şi o ameliorare a calităţii. De aceea, întreprinderile moderne utilizează în prezent produsele protectoare de fibră şi culoare fabricate de

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

LUCNTI

Uzinele Chimice
NIC. TECLU
COPȘA MICĂ
Produc
NEGRU DE FUM

Citiți TEHNICA NOUĂ

ORGAN AL ASOCIAȚIATIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

Vă informează
SĂPTĂMÎNAL
ASUPRA ULTIMELOR
REALIZĂRI TEHNICE
DIN ȚARĂ ȘI STRĂINĂTATE

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL: 26 LEI
Redacția și administrația: București, Calea Victoriei 118
Telefon 13.27.06 — 14.06.24

ABONAŢI-VĂ DIN TIMP

LA REVISTELE TEHNICE

AUTOMATICA ŞI ELECTRONICA
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
— produse animale —
INDUSTRIA ALIMENTARĂ
— produse vegetale —
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UŞOARĂ
METALURGIA ŞI CONSTRUCŢIA DE MAŞINI
PETROL ŞI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAŢII

ŞI

Gazeta TEHNICA NOUĂ

Revistele tehnice editate de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. în colaborare cu ministerele de resort contribuie la îmbogăţirea cunoştinţelor tehnice ale inginerilor, tehnicienilor, inovatorilor, publicînd articole de specialitate, articole de sinteză, note documentare cu privire la cele mai noi realizări ale tehnicii noastre şi de peste hotare, recenzii de cărţi tehnice, inovaţii etc.

Gazeta „TEHNICA NOUĂ" publică — la un nivel accesibil tehnicienilor, inovatorilor, raţionalizatorilor, muncitorilor fruntaşi din toate ramurile de producţie — articole tehnice, note, reportaje, informaţii etc. din industrie şi agricultură.

Cercurile ASIT, difuzorii voluntari de presă, realizind abonamente la revistele tehnice şi la gazeta „TEHNICA NOUĂ" în rîndurile inginerilor, tehnicienilor, inovatorilor, muncitorilor fruntaşi, contribuie la ridicarea nivelului tehnic al tuturor cadrelor tehnice, la realizarea măreţelor sarcini ale desăvîrşirii construcţiei socialismului în patria noastră.

Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice în contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 0.70.124 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti.

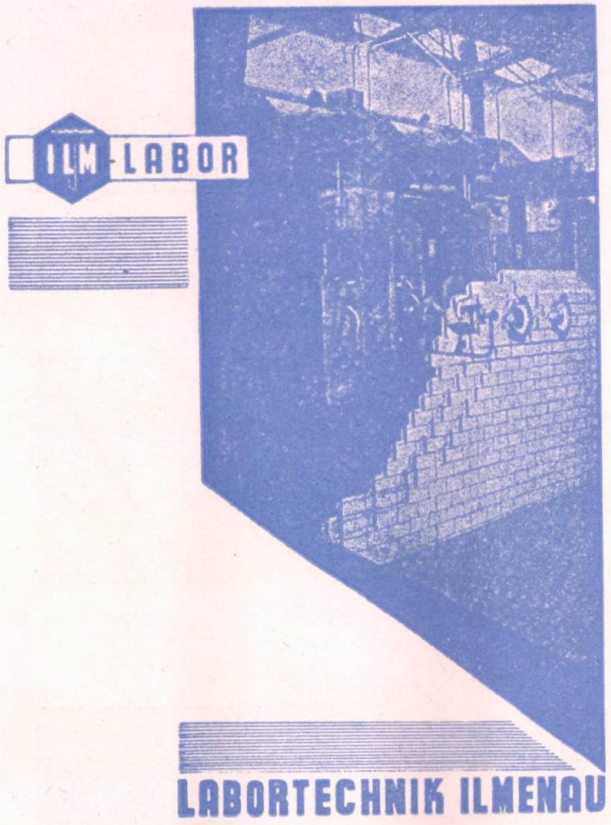
Costul unui abonament anual pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri este:

Gazeta Tehnica Nouă	26 lei
Rev. Metalurgia şi Construcţia de Maşini	48 lei
Celelalte publicaţii	30 lei

Costul unui abonament pentru instituţii este:

Gazeta Tehnica Nouă	26 lei
Revistele tehnice	100 lei

UTILAJE PENTRU LABORATOARE CHIMICE ŞI RADIOCHIMICE



Mobilier de laborator

Celule incandescente

Aparatură pentru lucrări cu izotopi

Maşini moderne electronice de agitat

Cernătoare vibratoare electromagnetice cu site de control granulometric

***p*H--metre**

Cromatografe pentru geze după metoda Janak

Agitatoare magnetice

Pompe de vid cu 1 şi 2 trepte pînă la 30 m^3/h

Vacuummetre etc.

LABORTECHNIK ILMENAU

Aparate şi utilaje de laborator

Ilmenau - Thüringen ● Mariengasse 1

Republica Democrată Germană

337

materiale de umplutură

active (întăritoare)

de culori deschise

pentru industria

c a u c i u c u l u i

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft

WESSELING BEZ. KÖLN-WESTDEUTSCHLAND

Tîrgul din Hanovra prezintă concomitent ofertele mai multor tîrguri concentrate în același spațiu. În timp ce tîrgul general de mostre anterior era divizat într-o serie de tîrguri de specialitate, care aveau loc la date diferite, în prezent Hanovra, ținînd pas cu necesitățile economiei mondiale moderne, a dezvoltat un nou tip de „tîrg industrial". Principiul de organizare constă într-o diviziune riguroasă pe ramuri de specialitate, cu excluderea pavilioanelor naționale.

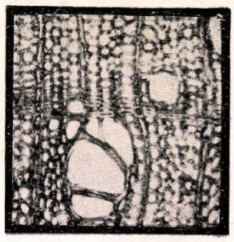
30 April —
9 Mai 1961

Deutsche Industrie — Messe ■ Hannover

MICROSCOAPE

CARL ZEISS JENA

pentru cercetări și practică

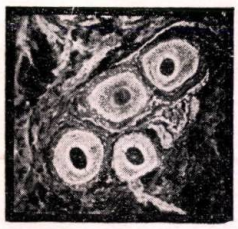


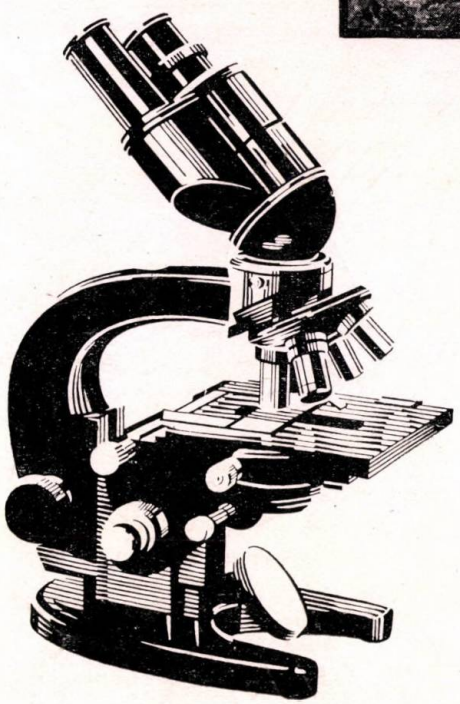
cîmp luminos

contrast de faze

polarizare

cîmp întunecat





Rugăm cereți prospectul „30/Lg"

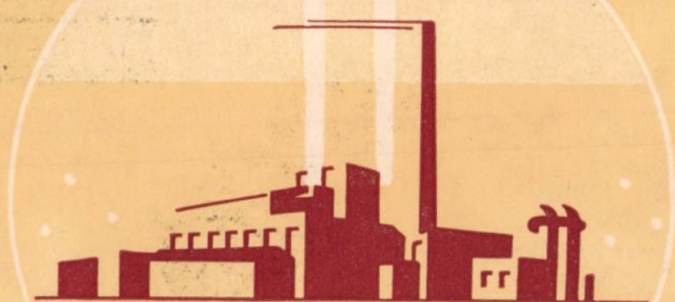
VEB Carl Zeiss JENA

Republica Democrată Germană

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NAVODARI-CONSTANȚA

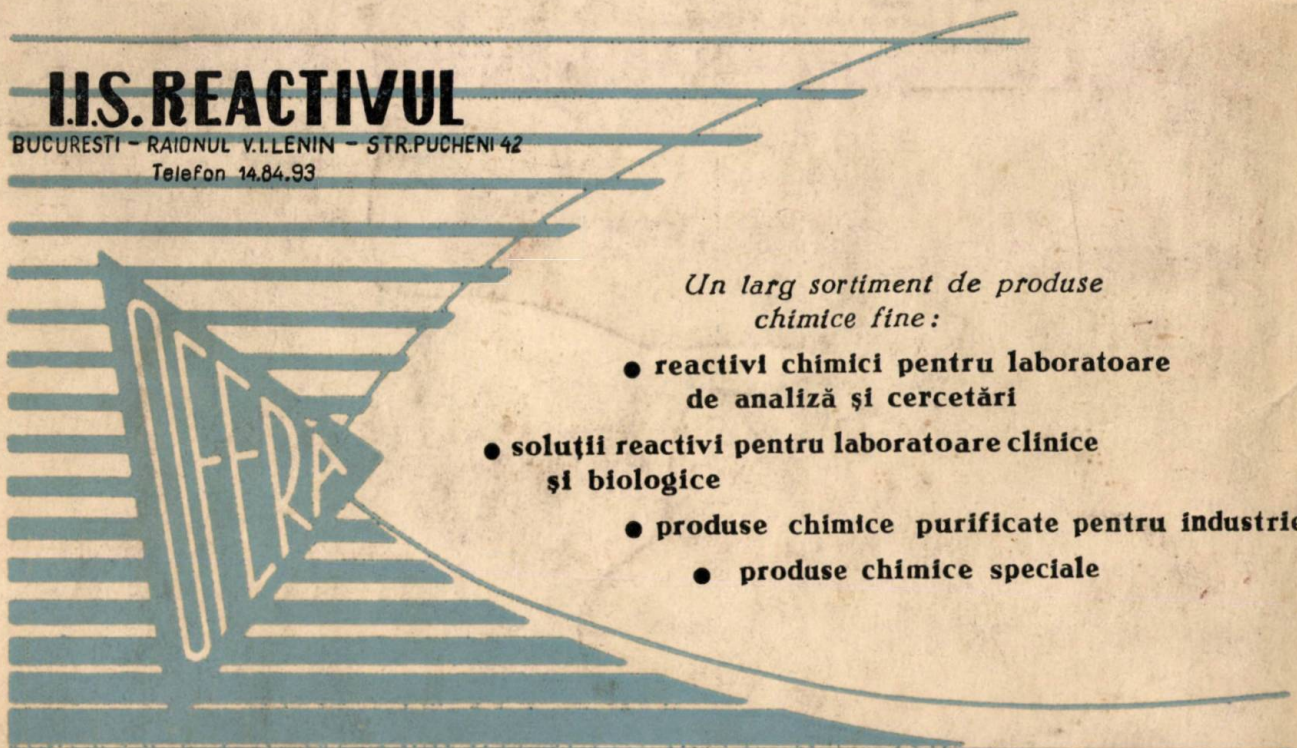
SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT
ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC



U.S.A.S.
NAVODARI

I.I.S. REACTIVUL

BUCUREŞTI – RAIONUL V.I.LENIN – STR.PUCHENI 42
Telefon 14.84.93



Un larg sortiment de produse chimice fine:

- **reactivi chimici pentru laboratoare de analiză şi cercetări**
- **soluţii reactivi pentru laboratoare clinice şi biologice**
- **produse chimice purificate pentru industrie**
- **produse chimice speciale**

Pentru informare se pot consulta catalogele şi prospectele întreprinderii
La cerere se pot prelua şi comenzi speciale în afara nomenclatorului curent

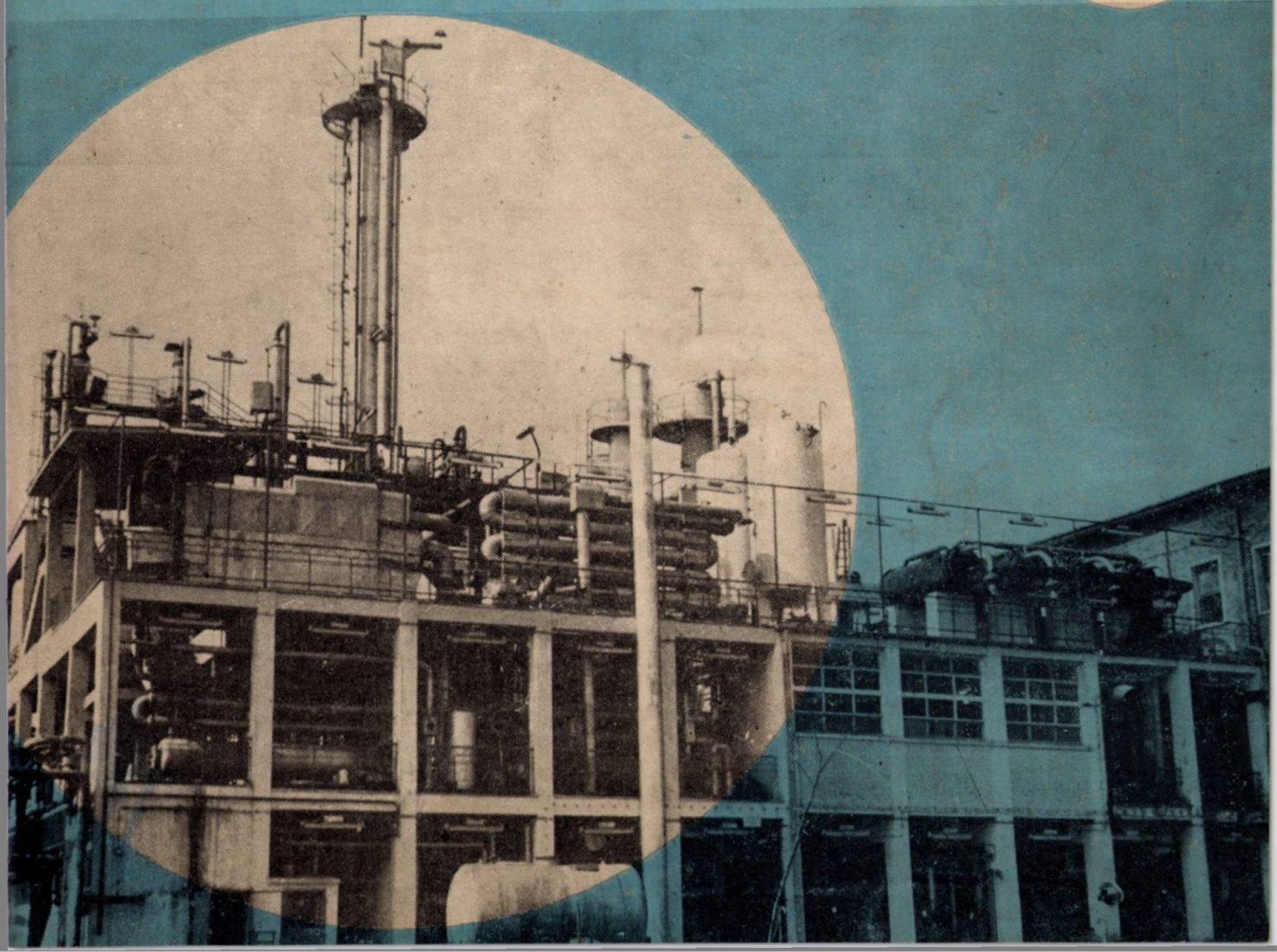
E 1446

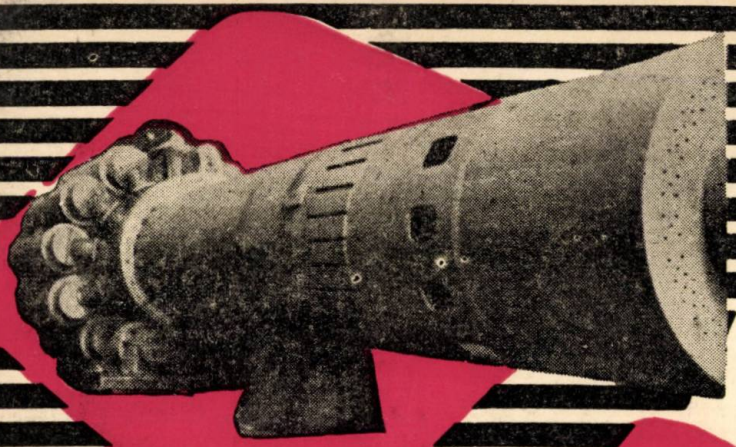
REVISTA DE CHIMIE

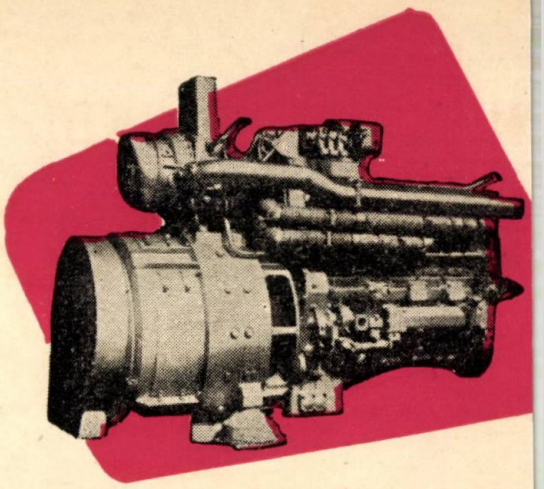
R

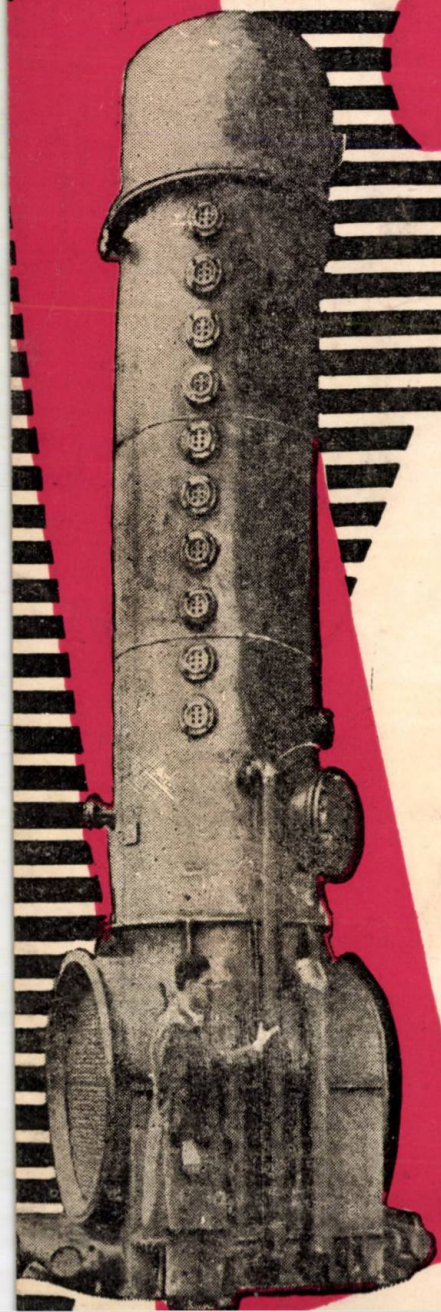
REFERALVA

București, aprilie 1961, Vol. 12, p. 193—256, nr. 4









Uzinele

23 AUGUST

București

E X E C U T Ă

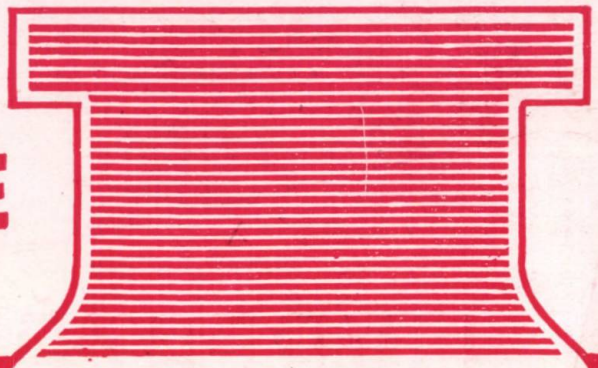
Agregate și aparataje pentru industria chimică,
Agregate și utilaje pentru industria siderurgică,
Motoare Diesel de la 100 la 1 000 CP,
Linii ciment de 800 și 1 200 t/zi,
Material rulant,
Locomotive de manevră pentru cale normală,
Locomotive de mină,
Automotoare de mare viteză și capacitate,
Vagoane cisternă de mare capacitate.
Vagoane speciale pentru siderurgie,
Frîne cu aer comprimat pentru material rulant.

TURNĂTORII ȘI OȚELĂRII

Piese turnate din oțel pînă la 25 t/bucata,
Piese turnate din oțel manganos,
Piese turnate din fontă,
Piese forjate liber,
Piese matrițate,
Oțeluri aliate de construcții,
Oțeluri de scule aliate și rapide

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

FABRICA DE ANTIBIOTICE Iași



ANTIBIOTICE

PENICILLIN G

- 200.000 U.I.
- 400.000 U.I.
- 1.000.000 U.I.

POLICILIN

DIHYDROSTREPTOMYCIN SULFAT

Endocilin

Aminocilin

STREPTOMYCIN SULFAT

Produce următoarele antibiotice:

— Penicilină G sare de potasiu, condiționată în flacoane de 200 000 u. i. — 400 000 u. i. — 1 000 000 u. i.
— Streptomicină sulfat condiționată în flacoane a 1 g bază.
— Dihidrostreptomicină sulfat condiționată în flacoane a 1 g bază.
— Aminocilin condiționată în flacoane a 600 000 u. i.
— Policilin — amestec de streptomicină, procainpenicilină și penicilină G sare de sodiu.
— Endocilin — amestec de procain și penicilină G sare de potasiu.

LIVREAZĂ:

- — Amoniac anhidru şi soluţie 25%
- — Acid azotic 98%
- — Azotat de amoniu
- — Uree
- — Acid sulfuric tehnic, oleum 20% şi acid sulfuric de acumulatori
- — Nitroceluloză pentru lacuri
- — Ampora — material poros pentru izolări acustice şi termice
- — Clei „Urelit“ } adezivi sintetici pentru panele, placaje şi plăci aglomerate din lemn
- — Clei „Urefor“ }

COMBINATUL CHIMIC „I.V.STALIN“

ORAŞUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

E 1446

MŰSZAKI-KÖNYVTÁR 1883

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 4, aprilie 1961

CUPRINS

	Pag.
* * * Lupta pentru calitate — o sarcină centrală în îndeplinirea planului de stat	193
Em. A. Bratu, Similitudine	195
L. Creangă şi E. Şerban, Obţinerea clorurii de sodiu pure, cristalizate, neaglomerabile	202
V. Pany, Dependenţa de densitate a brizanţei explozivilor industriali pe bază de azotat de amoniu (Amonite)	206
I. Reichel şi A. Demian, O contribuţie la aplicarea pe bumbac a coloranţilor reactivi, prin developarea cu amine aromatice diazotate a coloraţiilor	209
C. Popa, Probleme şi orientări actuale în protecţia chimică a plantelor.	211
LABORATOR	
A. Spiliadis, D. Breţcanu, V. Cornea, Metodă de determinare a curbelor granulometrice, aplicată în domeniul coloranţilor.	220
Th. I. Pirtea, O nouă metodă pentru determinarea gravimetrică a nichelului	223
D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze. III. Instalaţie de cromatografie în fază gazoasă	224
SCURTE COMUNICĂRI	
R. Vasiliev, M. Mangu, E. Sişman, O nouă metodă de dozare a Rivanolului în mediu neapos	229
I. Dema, Determinarea gravimetrică a zirconiului cu acid tiosalicilic.	229
R. Vasiliev, M. Jecu, V. Scîntee, Dozarea 3-benziltiometil-6-clor-7-sulfanil-1,2,4-benztiadiazin-1,1-dioxid din comprimate „Fovane“	230
M. Sterescu, R. Simionovici, St. Popa, Dozarea amidopirinei din antigermin	231
N Kaim, Dozarea vioformului din produse farmaceutice	231
CRONICĂ	232
INFORMAŢII ECONOMICE	237
DOCUMENTARE	242
RECENZII	246

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Uzina de fire şi fibre sintetice Săvineşti – secţia caprolactamă.

Produse chimice

— Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă :

● Oxid de zinc calitatea I ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție *Y* Pb 98% — (Bahnmetall), aliaj antifricțiune utilizat la cuzineți de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300-400 rot/min;

— compoziție *Y* Sn 10% (Weissmetall), se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu rotație mare;

— compoziție *Y* Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbocompresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic :

— Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
— Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
— Stereotipie — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri. — AMTO și AMT1 — utilizate pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

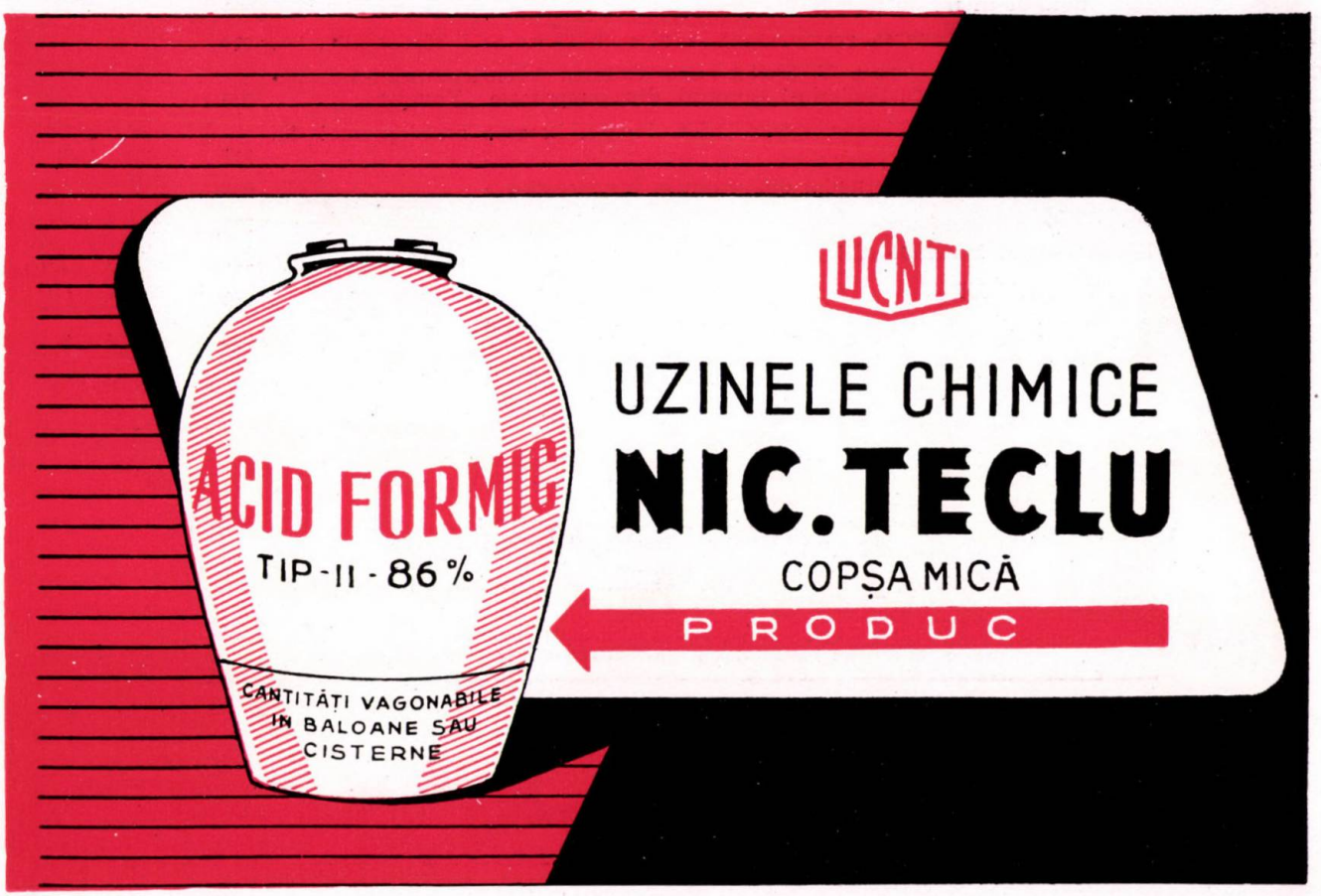
4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu, servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri pe tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri de contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **SOLEX** BUCUREȘTI

Întreprindere metalurgică de stat



СОДЕРЖАНИЕ

*** Борьба за качество-главная задача при выполнении государственного плана . . . 193

Зм. А. Брату, Подобие 195

Л. Крянга и Е. Шербан, Получение чистого, кристаллического, неслеживающегося хлорида натрия 202

Б. Пани, Зависимость бризантности промышленных взрывчатых веществ на основе азотнокислого аммония /амониты/ от плотности 206

И. Рейхель и А. Демиям, К использованию реактивных красок проявлением окрасок на хлопчатнике с помощью ароматических диазотированных аминов . . . 209

К. Попа, Задачи и современные направления в химической защите растений. 211

ЛАБОРАТОРИЯ

А. Спилиадис, Д. Брецкану и В. Корня, Метод определения гранулометрических кривых и его применение в области красителей 220

Т. И. Пиртя, Новый метод для гравиметрического определения никеля. 223

Д. Сэндулеску, Экспериментальная газовая хроматография. III. Установка для хроматрографии в газовой фазе 224

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Васильев, М. Мангу и Е. Шишман, Новый метод определения Риванола в безводной среде 229

И. Дема, Гравиметрическое определение циркония тиосалициловой кислотой 229

Р. Васильев, М. Жеку, и В. Скэнтеие, Определение 3—бензилтиометил-6-хлоро-7-сульфинил-1, 2, 4-бензотиодиазин-1, 1-диокиси в таблетках препарата „Фован“ 230

М. Стереску, Р. Симионович и Ст. Попа, Определение амидопирина в антижермине 231

Н. Каим, Определение виоформа в фармацевтических препаратах 231

ХРОНИКА 232

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 237

ДОКУМЕНТАЦИЯ 242

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 246

Зм. А. Брату: **Подобие.**

Обсуждается подобие поля скоростей, температур и концентраций на основе главных дифференциальных уравнений, приведенных к их структуральной форме.

Автор выводил критерии подобия в форме недименсиональных групп, использованных для изучения моделей и в критериальных уравнениях и выявляет случаи несовместимости между критериями подобия при перенесении результатов от модели к промышленной установке.

Rev. Chim. 12, 4, p. 195

Д. К. 530.17: 66.013

А. Спилиадис, Д. Брецкану и Корня: **Метод определения гранулометрических кривых и его применение в области красителей**

Дается обзор методов оценки тонкости помола и определения гранулометрических кривых вообще и изложен метод, основанный на центрифугировании, применяемый в исследовании грануляции дисперсионных красок. Приведены некоторые примеры применения метода в изучении условий помола красителя Целлитон-оранжевый Г. Р.

Rev. Chim. 12, 4, p. 220

Д. К. 531.754:668.8

Т. И. Пиртя: **Новый метод для гравиметрического определения никеля.**

Метод основан на осаждении ионов Ni^{2+} в форме комплексного соединения $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ при помощи хлоргидрата *о*-фенантролина в присутствии роданида аммония. Осадок фильтруется на фарфоровом тигле A_3, промывается спиртом и абсолютным эфиром и сушится в течение 10 минут в вакуумном эксикаторе. $F = 0{,}10973$.

Этим методом возможно определять никель в присутствии других элементов: Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr, и ионы NH_4.

Rev. Chim. 12, 4, p.223

Д. К. 546.74:545.83

INHALTSVERZEICHNIS

* * * Der Kampf um die Qualität – die wichtigste Aufgabe bei der Erfüllung des Staatsplanes 193

Em. A. Bratu, Ähnlichkeit 195

L. Creangă und E. Şerban, Die Herstellung von reinem, kristallisiertem, nichtagglomerierbarem Natriumchlorid 202

V. Pany, Der Einfluss der Dichte auf den Brisanzwert der industriellen Ammoniumsalpetersprengstoffe (Ammonite) 206

I. Reichel und A. Demian, Beitrag zur Anwendung der reaktiven Farbstoffe durch Entwicklung der Färbungen auf Baumwolle mit aromatischen Diazoaminen 209

C. Popa, Probleme und aktuelle Richtlinien im chemischen Pflanzenschutz . . 211

LABORATORIUM

A. Spiliadis, D. Bretcanu und V. Cornea, Bestimmungsmethode für Kornverteilungskurven und ihre Anwendung auf dem Gebiete der Farbstoffe . . 220

Th. I. Pirtea, Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Nickel . 223

D. Săndulescu. Experimentelle Gaschromatographie. III. Anlage für Gasphasenchromatographie 224

KURZBERICHTE

R. Vasiliev, M. Mangu und E. Şişman, Eine neue Bestimmungsmethode für Rivanol in wasserfreien Medium 229

I. Dema, Die gravimetrische Bestimmung von Zirkonium mit Thiosalicylsäure . 229

R. Vasiliev, M. Jecu und V. Scînteie, Die Bestimmung von 3-Benzylthiomethyl-6-chlor-sulphanyl-1,2,4-benzthio-diazin-1,1-dioxyd in „Fovane"-Tabletten . 230

M. Sterescu, R. Simionovici und St. Popa, Die Bestimmung von Amydopyrin in Antigermin 231

N. Kaim, Die Bestimmung von Vioform in pharmazeutischen Produkten . . 231

CHRONIK 232

WIRTSCHAFTLICHE KURZBERICHTE 237

DOKUMENTIERUNG 242

BUCHBESPRECHUNGEN 246

Em. A. Bratu: **Ähnlichkeit.**

Es wird die Ähnlichkeit der Geschwindigkeits-, Temperaturen- und Konzentrationsfelder auf Grund der zu ihrer strukturellen Form reduzierten Differentialgleichungen besprochen. Es werden die Ähnlichkeitskriterien in Form von nicht-dimensionalen Gruppen, die bei der Modellforschung und in den Kriterialgleichungen Anwerndung finden, abgeleitet und die Unverträglichkeitsfälle zwischen den Ähnlichkeitskriterien bei der Überführung der Ergebnisse vom Modell zur grosstechnischen Anlage hervorgehoben.

Rev. Chim. 12, 4, p. 195
D.K. 530.17 : 66.013

A. Spiliadis, D. Bretcanu und V. Cornea: **Bestimmungsmethode für Kornverteilungskurven und ihre Anwendung auf dem Gebiete der Farbstoffe.**

Die Verfasser geben eine Übersicht der Methoden für die Bestimmung der Korngrösse und der Kornveretilung im allgemeinen. Es wird eine Methode beschrieben die sich auf Zentrifugierung gründet und im Studium der Kornverteilung von Farbstoffen Anwenlung findet. Es werden abschliessend einige Beispiele der Anwendung dieser Methode beim Studium der Mahlbedingungen des Farbstoffes Cellitone-Echtorange R.G. gegeben.

Rev. Chim. 12, 4, p. 220
D.K. 531.754 : 668.8

Th. I. Pirtea: **Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Nickel.**

Die Ni^{2+} Ione werden als Komplexkombination $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2]$ $(SCN)_2$ mit *o*-Phenantrolinchlorhydrat in Gegenwart von Ammoniumrhodanid gefällt, der Niederschlag, durch einen Porzellanfiltertiegel A_3 filtriert, mit Alkohol und absoluten Äther gewaschen und im Vakuumexsikator 10 Minuten getrocknet. F = 0,10973. Die Methode gestattet die Bestimmung von Nickel in Gegenwart anderer Elemente, bzw.: Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr und NH_4^+ — Ionen.

Rev. Chim. 12, 4, p. 223
D.K. 546.74 : 545.83

SOMMAIRE

* * *, La lutte pour la qualité – charge centrale dans la réalisation du plan d'état 193
Em. A. Bratu, Similitude 195

L. Creangă et E. Şerban, L'obtention du chlorure de sodium pure, cristallisé nonagglomerable 202

V. Pany, Relation entre la brisance des explosifs indusrtiels dérivés de l'azotate d'ammonium (Ammonite) et leur densité 206

I. Reichel et A. Demian, Une contribution à l'application des colorants réactifs par révélation des colorations sur coton à l'aide des amines aromatiques diazotées 209

C. Popa, Problèmes et orientations actuelles dans la protection chimique des plantes 211

LABORATOIRE

A. Spiliadis, D. Bretcanu et V. Cornea, Méthode de détermination des courbes granulométriques et son application dans le domaine des colorants . 220

Th. I. Pirtea, Une nouvelle méthode pour le dosage gravimétrique du nickel. . 223

D. Săndulescu, Chromatographie experimentelle des gaz. III. Installation pour chromatographie en phase gaseuse 224

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. Vasiliev, M. Mangu et S. Şişman, Une nouvelle méthode de dosage du Rivanol en milieu anhydre 229

I. Dema, Le dosage gravimétrique du zirconium avec l'acide thiosalycylique . . 229

R. Vasiliev, M. Jecu et. V. Scînteie, Le dosage du 3-benzylethio-méthyle-6-chloro-7-sulphanyl-1,2,4-benzthiodiazin-1,1-dioxide dans les comprimés de „Fovane" 230

M. Sterescu, R. Simionovici et St. Popa, Le dosage de l'amydopyrine dans l'antigermine 231

N. Kaim, Le dosage du vioforme dans les produits pharmaceutiques . . . 231

CHRONIQUES 232

INFORMATIONS ECONOMIQUES 237

DOCUMENTATION 242

RECENSIONS 246

Em. A. Bratu : **Similitude.**

On discute la similitude du champs de vitesse, de températures et de concentrations à base des équations différentielles fondamentales, réduites à leur forme structurale. On déduit les criteriums de similitude sous forme des groupes nondimensionelles utilisées dans l'étude des modéles et dans les équations critériales et on relève les cas d'incompatibilité entre les criteriums de similitude lans la transposition des résultats du modél à l'installation industrielle.

Rev. Chim. 12, 4, p. 195
C.D. 530.17 : 66.013

A Spiliadis, D. Bretcanu et V. Cornea : **Méthode de détermination des courbes granulométriques et son application dans le domaine des colorants.**

Les auteurs passent en revue en général les méthodes d'évaluation de la finesse des particules et de détermination des courbes granulométriques. On présente ensuite une méthode basée sur le centrifugage, appliquée à l'étude de la granulation des colorants de dispersion. On donne quelques exemples d'application dans l'étude des conditions de broyage du colorant Cellitone-orange G.R.

Rev. Chim. 12, 4, p. 220
C.D. 531.754 : 668.8

Th. I. Pirtea: **Une nouvelle méthode pour le dosage gravimetrique du nickel.**

La methode est basée sur la précipitation des ions Ni^{2+} sous forme du complexe $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ à l'aide du chlorhydrate de l'*o*-phenantroline en présence du sulfocyanure d'ammonium. Le precipité est filtré sur un creuzet de porcelaine A_3, lavé à l'alcool et l'éther absolu, ensuite seché pendant 10 minutes dans l'exsiccateur à vide. $F = 0{,}10973$.

La méthode permet le dosage du nickel en présence d'autres élements comme Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr et les ions NH_4^+.

Rev. Chim. 12, 4, p. 223
C.D. 546.74 : 545.83

CONTENTS

* * *, The struggle for quality – a central attempt in the fulfilling of the government plan 193

Em. A. Bratu, Similitude 195

L. Creangă and E. Şerban, The obtention of pure, crystaline, noncaking sodium chloride 202

V. Pany, The influence of density on the brisance of industrial explosives made of ammonium nitrate (Amonites) 206

I. Reichel and A. Demian, A contribution to the use of reactive dyestuffs by developing the color on cotton with aromatic diazoamines 209

C. Popa, Problems and actual trends in the chemical plant protection . . . 211

LABORATORY

A. Spiliadis, D. Breţcanu and V. Cornea, A determination method for granulometric curves. applied in the dyestuff field 220

Th. I. Pirtea, A new method for the gravimetric determination of nickel . . 223

D. Săndulescu, Experimental gas chromatography, III, Chromatographic plant for gaseous phase determinations 224

BRIEF REPORTS

R. Vasiliev, M. Mangu and E. Şişman, A new determination method for Rivanol in anhydrous medium 229

I. Dema, The gravimetric determination of zirconium with thiosalicylic acid . 229

R. Vasiliev, M. Jecu and V. Scînteie, The determination of the 3-benzylthiomethyl-6-chloro-7-sulphanil-1,2,4-benzo-thiodiazin-1,1-dioxide from „Fovane" tablets 230

M. Sterescu, R. Simionovici and St. Popa, Thedetermination of amidopyrine from antigermine 231

N. Kaim, The determination of vioform from pharmaceutical products . . . 231

CHRONICAL 232

ECONOMIC NOTES 237

DOCUMENTATION 242

BOOK REVIEWS 246

Em. A. Bratu: **Similitude.**

The author discusses the similitude of the velocity, temperature and concentration fields, based on the fundamental differential equations, reduced to their structural form. A deduction is given for the similitude criterions under the form of nondimensional groups, used for studying the models and in the criterial equations. The author revealed incompatibility cases between the similitude criterions by passing over the results from the model to the industrial plant.

Rev. Chim. 12, 4, p. 195

D.C. 530.17 : 66.013

A. Spiliadis, D. Breţcanu, and. V. Cornea: **A determination method for granulometric curves, applied in the dyestuff field.**

The article reviewed the methods generally used for the determination of the particle size and granulometric curves and presents a method based on centrifugation, applied in the granulometric study of dispersion dyestuffs. Finally, the authors described some applications in studying the grinding conditions of the dyestuff Cellitone-echtorange C.R.

Rev. Chim. 12, 4, p. 220

D.C. 531.754 : 668.8

Th. I. Pirtea: **A new method for the gravimetric determination of nickel.**

The method is based on the precipitation of the Ni^{2+} iones as complex combination $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2]$ $(SCN)_2$ with *o*-phenantroline chlorhydrate in the presence of ammonium rhodanide. The precipitate is filtered off on a porcelain crucible A_3, washed with alcohol, absolute ether and dried in a vacum exsicator during 10 minutes. $F = 0{,}10973$. The method allows the determination of nickel in the presence of other elements, like Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr and NH_4^+ iones.

Rev. Chim. 12, 4, p. 223

D.C. 546.74 : 545.83

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 4 Aprilie 1961

LUPTA PENTRU CALITATE — O SARCINĂ CENTRALĂ ÎN ÎNDEPLINIREA PLANULUI DE STAT

Planul de stat pe anul 1960 — primul an al planului de şase ani — a fost îndeplinit şi depăşit la majoritatea indicatorilor economici. Ritmul înalt în care se dezvoltă economia ţării noastre este ilustrat de faptul că în anul 1960 planul producţiei globale al întregii industrii a fost îndeplinit în proporţie de 103,6%, iar planul producţiei marfă în proporţie de 103%. În anul 1960, volumul producţiei globale a întregii industrii a crescut, în comparaţie cu anul 1959, cu 16,9%, realizîndu-se astfel o creştere superioară ritmului mediu anual prevăzut în planul de 6 ani (circa 13%). Planul productivităţii muncii pe întreaga industrie a fost îndeplinit realizîndu-se o creştere de 11% faţă de anul 1959. În industria chimică, producţia a crescut în anul 1960 cu 16% faţă de anul 1959, realizîndu-se la o serie de produse principale, sporuri importante: 72% la sodă calcinată, 19% la sodă caustică, 13% la acid sulfuric, 36% la îngrăşăminte chimice, 180% la fibre şi fire sintetice şi 93% la mase plastice şi răşini sintetice.

Plenara din 31 octombrie—1 noiembrie 1960 a Comitetului Central al P.M.R. a subliniat că economia noastră se caracterizează prin dezvoltarea în ritm înalt a tuturor ramurilor industriei şi în deosebi a ramurilor hotărîtoare pentru industrializarea socialistă, prin creşterea însemnată a acumulărilor socialiste şi prin continua ridicare a nivelului de trai al oamenilor muncii. Realizările obţinute în anul 1960 constituie o chezăşie pentru îndeplinirea cu succes a planului pe anul 1961.

Documentele Congresului al III-lea al P.M.R. au subliniat că în etapa actuală este necesar să păşim cu toată hotărîrea la realizarea unei sarcini de o deosebită importanţă — şi anume la ridicarea nivelului tehnic al producţiei, la îmbunătăţirea continuă a calităţii produselor în toate ramurile economiei naţionale.

Menţinînd şi dezvoltînd în toate domeniile de activitate rezultatele obţinute în lupta pentru economii — una dintre condiţiile fundamentale pentru creşterea venitului naţional şi a nivelului de trai — în faţa tuturor muncitorilor, maiştrilor, inginerilor, economiştilor, oamenilor de ştiinţă, stă sarcina de mare importanţă de a desfăşura o activitate susţinută şi sistematică pentru obţinerea de produse de calitate superioară, la nivelul celor mai bune produse de pe piaţa mondială.

În întîmpinarea sărbătorii împlinirii a 40 de ani de la înfiinţarea Partidului Comunist din Romînia — aniversare care are loc anul acesta, la 8 mai — trebuie să pornim cu toată hotărîrea la îmbunătăţirea calităţii produselor, să deschidem larg frontul luptei pentru produse de înalt nivel calitativ prin ridicarea indicilor tehnico-economici ai instalaţiilor şi utilajelor, prin sporirea durabilităţii şi desăvîrşirea finisajului produselor, astfel încît acestea să corespundă tot mai mult condiţiilor create de dezvoltarea tehnicii şi ştiinţei.

Realizînd produse la nivelul tehnicii moderne, întreprinderile satisfac tot mai mult condiţiile desfacerii mărfurilor pe care le fabrică, atît pentru acoperirea necesităţilor interne cît şi pentru export. Folosirea integrală a capacităţilor de producţie este direct legată de felul în care produsele fabricate corespund exigenţelor de calitate ale beneficiarilor interni şi externi.

Directivele Comitetului Central al P.M.R. cu privire la criteriile principale ale întrecerii socialiste în cinstea aniversării a 40 de ani de la înfiinţarea Partidului Comunist din Romînia prevăd că, pentru realizarea calităţii superioare a produselor, paralel cu sporirea producţiei şi a productivităţii muncii şi cu reducerea cheltuielilor de producţie, ministerele vor trebui să întocmească planuri amănunţite de lucru pe ramuri, subramuri şi grupe de producţie, care să cuprindă măsurile necesare în vederea desfăşurării coordonate a unei activităţi largi şi multilaterale.

Pe baza acestor planuri şi a analizei temeinice a calităţii produselor fabricate, întreprinderile îşi vor întocmi la rîndul lor planuri de îmbunătăţire a calităţii, prevăzînd măsurile necesare ca fiecare produs să fie realizat la cel mai înalt nivel tehnic şi calitativ.

În cadrul măsurilor de îmbunătățire a calității produselor se va acorda o deosebită atenție perfecționării continue a proceselor tehnologice și însușirii celor mai moderne procedee de fabricație, în vederea îmbunătățirii atît a calității cît și a indicilor tehnico-economici ai fiecărui produs, stabilind fazele de fabricație pe baze științifice. Un rol deosebit în fabricarea de produse de înalt nivel calitativ îl au serviciile de control tehnic din întreprinderi, care trebuie să lupte pentru prestigiul acestora, nepermițînd livrarea de produse calitativ necorespunzătoare.

Conducătorii de întreprinderi trebuie să se ocupe cu toată grija de buna organizare și activitate a serviciilor de control tehnic, urmărind înalta exigență a acestora față de calitatea produselor.

Pentru desfășurarea cu succes a luptei pentru calitate, în acele locuri de muncă care au un rol hotărîtor în asigurarea calității superioare a produselor trebuie repartizate cadrele cele mai calificate.

În planurile de îmbunătățire a calității care vor fi elaborate în întreprinderi trebuie stabilite cu claritate sarcinile ce revin fiecărui colectiv de muncă, în așa fel încît fiecare muncitor, maistru, inginer sau tehnician să cunoască precis ce are de făcut în această privință.

Pentru realizarea sarcinilor de plan pe anul 1961 au fost asigurate toate condițiile. Planul pentru anul acesta a fost cunoscut cu trei luni înainte de începerea anului, ceea ce a creat condiții pentru buna desfășurare a activității economice, prin precizarea sarcinilor ce revin fiecărui loc de muncă, prin încheierea contractelor economice de aprovizionare și a contractelor de livrare și prin stabilirea de măsuri tehnico-organizatorice și economice care să permită încă din primele zile ale anului desfășurarea ritmică a producției. Organizarea temeinică a activității economice a fiecărei întreprinderi prin măsurile menționate, precum și experiența bogată acumulată de organele și organizațiile de partid în conducerea luptei pe tărîm economic vor permite ca întrecerea socialistă în cinstea aniversării a 40 de ani de la înființarea Partidului Comunist din Romînia să se desfășoare în cele mai bune condiții.

În ce privește criteriile principale ale întrecerii socialiste din industria chimică, Directivele Comitetului Central al P.M.R. prevăd următoarele:

— îmbunătățirea indicilor de calitate ai produselor chimice, prin perfecționarea și modernizarea proceselor tehnologice de fabricație, astfel încît să fie la nivelul celor mai perfecționate produse similare din străinătate; va fi urmărit în mod deosebit nivelul calitativ la fenol, carbid, tananți și coloranți și la intermediarii folosiți la producerea lor;

— obținerea de indici calitativi ridicați la fibre și fire sintetice și la produsele fabricate din materiale plastice; punerea la punct a rețetelor pentru compoundări și copolimerizări de materiale plastice;

— îmbunătățirea pronunțată a calității prafului de bachelită ce se livrează industriei electrotehnice; eliminarea incluziunilor metalice și fabricarea lui într-o gamă de culori potrivite pentru a se asigura un aspect plăcut produselor finite;

— îmbunătățirea calității medicamentelor;

— însușirea de noi sortimente necesare economiei naționale la nivelul și calitatea realizărilor tehnice mondiale;

— depășirea planului de producție la produsele care au baze de materii prime în țară, sînt solicitate pe piața internă și în special la cele care au asigurată desfacerea la export;

— creșterea productivității muncii prin folosirea cît mai completă a capacităților de producție existente, extinderea mecanizării și automatizării proceselor de producție;

— obținerea de economii peste plan prin reducerea consumurilor specifice de materii prime și materiale;

— scurtarea termenului de punere în funcțiune a noilor obiective industriale, execuția lor în cele mai bune condiții și de calitate superioară, însușirea temeinică a tehnologiei de fabricație corespunzătoare instalațiilor care se pun în funcțiune.

Obiectivele întrecerii socialiste nu sînt limitative. Directivele prevăd că fiecare întreprindere va putea analiza și alte aspecte specifice, în vederea luării unor angajamente cît mai mobilizatoare privind îmbunătățirea calității și activității tehnico-economice. În acest sens, în cadrul sectorului chimic, sub îndrumarea organelor și organizațiilor de partid, problema îmbunătățirii calității produselor și a activității tehnico-economice a fiecărei secții de fabricație în parte trebuie amănunțit analizată, cu toți muncitorii, maiștrii, tehnicienii și inginerii angrenați într-o fază sau alta la obținerea produsului respectiv. La aceste analize, cercurile ASIT din întreprinderi sînt chemate să dea un sprijin important conducerilor întreprinderilor prin antrenarea celor mai buni specialiști din ramura respectivă, în vederea elaborării unor planuri care să cuprindă obiective precise, termene și răspunderi concrete în legătură cu îmbunătățirea calității produselor și a indicilor tehnico-economici.

Transformînd lupta pentru îmbunătățirea calitativă a produselor și a activității tehnico-economice într-o largă, puternică și permanentă mișcare de masă în care să fie antrenați toți oamenii muncii din industria chimică, vom reuși să îndeplinim cu cinste sarcinile ce ne revin din planul pe anul 1961.

SIMILITUDINE

Em. A. Bratu

Pentru stabilirea dimensiunilor şi a condiţiilor de lucru, proiectantul unei instalaţii chimice foloseşte următoarele mijloace :

a) Date şi informaţii rezultate din cercetarea unor instalaţii existente identice sau apropiate. Datele sînt cu atît mai sigure cu cît instalaţia existentă — *modelul industrial* — este mai apropiată, dimensional şi funcţional, de instalaţia proiectată. Din utilitatea acestor informaţii rezultă recomandarea pentru proiectanţi de a prevedea racordurile necesare pentru legarea aparatelor de măsurat.

b) Relaţii între efect şi parametri (variabile, condiţii de lucru), redate prin ecuaţii, tabele şi grafice deduse experimental sau prin măsurări pe instalaţii existente. Cînd valorile parametrilor care interesează sînt cuprinse în domeniul de valabilitate a relaţiilor folosite, o nouă experimentare este superfluă sau serveşte pentru verificare.

c) Ecuaţii generale, deduse cu ajutorul analizei dimensionale ; ele rezultă aproape mecanic dacă — printr-o analiză asupra unui *model fizic* imaginar — se cunosc variabilele implicate în fenomenul descris de ecuaţia căutată. Aceste ecuaţii sînt incomplete în sensul că valorile unor coeficienţi şi exponenţi rămîn să fie determinate experimental pentru cazurile particulare.

d) Ecuaţii diferenţiale generale, deduse din analiza unui *model fizico-matematic;* ele reprezintă formularea matematică strictă, cu caracter de lege, a fenomenului studiat. Pentru a fi utile proiectării, ecuaţiile diferenţiale trebuie integrate şi particularizate prin introducerea condiţiilor caracteristice cazului studiat ; integrarea este posibilă sau duce la ecuaţii ce pot fi utilizate în practică numai pentru cazurile simple sau mult simplificate : acestea sînt, de altfel, şi cele mai importante pentru practică. Maşinile de calcul fac posibilă extinderea domeniului de utilizare practică a ecuaţiilor integrate.

e) Rezultatele unor încercări la scară redusă, pe un *model experimental,* bazate pe teoria similitudinii, după care, constatările cantitative din instalaţia model sînt valabile şi pentru instalaţia proiectată cînd ambele instalaţii îndeplinesc anumite condiţii (criterii) de similitudine. În acest mod se foloseşte identitatea fenomenologică, redată prin identitatea ecuaţiilor diferenţiale, dar se evită dificultatea integrării şi particularizării, înlocuindu-le prin experimentarea într-o instalaţie similară, model.

f) Rezultatele unor operaţii pe un *model analog* care transpune fenomenul dintr-un domeniu al fizicii (hidraulic, termic, difuzional sau chimic) într-un alt domeniu (electric, mecanic, hidraulic) mai uşor de experimentat. Maşinile analogice de calcul sînt, de fapt, astfel de modele analoge electrice ; aici calculul şi experimentarea se contopesc.

Scopul acestei lucrări este de a arăta unele aspecte ale similitudinii pentru a deduce serviciile şi limitările ei în ingineria chimică.

Ecuaţiile diferenţiale fundamentale

O mare parte din problemele ingineriei chimice se rezolvă cu ajutorul ecuaţiilor diferenţiale fundamentale (1) care exprimă matematic legile de bază ale fizicii : conservarea cantităţii de mişcare (impulsului, momentului), conservarea energiei şi conservarea materiei (masei). Ele arată interdependenţa dintre diferitele forme în care intervine momentul, căldura sau substanţa şi, de aceea, sînt folosite ca ecuaţii de bază pentru transferul momentului (1 a), transferul căldurii (1 b) şi transferul de masă (1 c).

a) Ecuaţiile Navier-Stokes de conservare a momentului, pentru un fluid în curgere izotermă :

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + g_x + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{3} \nu \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) . \quad (1a)$$

şi celelalte două ecuaţii corespunzătoare direcţiilor y şi x.

Termenii ecuaţiilor reprezintă dimensional variaţia vitezei în unitatea de timp (acceleraţie) sau variaţia momentului raportat la unitatea de masă şi de timp sau forţa raportată la unitatea de masă.

b) Ecuaţia Fourier-Kirchhoff de conservare a căldurii sau de bilanţ termic :

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \left(w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) . \quad (1b)$$

Termenii ecuaţiei reprezintă variaţia temperaturii în unitatea de timp sau variaţia entalpiei raportată la unitatea de capacitate calorică a debitului.

c) Ecuația Fourier-Kirchhoff de conservare a masei sau bilanț de material;

$$\frac{\partial C}{\partial \tau}+\left(w_x\frac{\partial C}{\partial x}+w_y\frac{\partial C}{\partial y}+w_z\frac{\partial C}{\partial z}\right)=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \quad (1c)$$

Termenii ecuației reprezintă variația concentrației în unitatea de timp. Cînd sistemul este constituit din mai mulți componenți, se scriu ecuații corespunzătoare pentru ceilalți componenți.

La integrarea ecuațiilor diferențiale se introduc condiții noi și simplificări care restrîng valabilitatea ecuațiilor la cazurile care se încadrează în condițiile impuse. Particularizarea ecuației integrate la cazul care interesează se face prin introducerea condițiilor de univocitate (coeficienți și exponenți specifici, constantele fizice ale substanțelor, valorile parametrilor de stare și de funcționare, limite de integrare).

Această cale matematică de a rezolva problemele ingineriei chimice poate fi urmată numai în cazurile pentru care integrarea este posibilă sau duce la ecuații nu prea complicate.

O altă cale, care înlocuiește rezolvarea unui model fizico-matematic prin rezolvarea (măsurarea) unui model experimental, se bazează pe proprietățile de similitudine dintre instalația proiectată și modelul experimental.

Sisteme similare

Similitudinea geometrică este proprietatea a două sau mai multe sisteme care, din punct de vedere geometric, pot fi deduse unul din altul prin păstrarea unghiurilor și înmulțirea lungimilor cu un factor constant numit factor de transformare geometrică sau constantă de similitudine geometrică.

Teoria modelelor a extins similitudinea și la fenomenele principale ale ingineriei chimice, adică la fenomenele de transfer, rezultînd:

— similitudinea de curgere (hidraulică, hidro- sau aerodinamică) pentru transferul momentului (cantității de mișcare);

— similitudinea termică pentru transferul de căldură;

— similitudinea de difuziune pentru transferul de substanță (de masă).

Semnificația acestor tipuri de similitudine este mai ușor înțeleasă dacă ele se reduc la similitudinea geometrică a unor cîmpuri de mărimi:

— un cîmp de viteze pentru similitudinea de curgere;

— un cîmp de temperaturi pentru similitudinea termică;

— cîmpuri de concentrație pentru similitudinea de difuziune (pentru cei n componenți ai sistemului).

În fiecare punct al unui sistem există o viteză, o temperatură și una sau mai multe concentrații. Punctele în care una din aceste mărimi are aceeași valoare formează suprafețe izonome. De exemplu, punctele în care viteza este aceeași formează suprafețe izotachice; ansamblul tuturor vitezelor sau, cu alte cuvinte, ansamblul suprafețelor izotachice, formează cîmpul de viteze. În mod analog se definește cîmpul de temperaturi ca ansamblu al suprafețelor izoterme și cîmpul de concentrații ca ansamblu al suprafețelor de egală concentrație. Pentru procese în regim staționar cîmpul este constant în timp, pentru procese în regim nestaționar (variabil) cîmpul variază cu timpul.

Condiția de similitudine geometrică, necesară pentru oricare similitudine, trebuie completată cu condiția de proporționalitate între valorile mărimilor reprezentate de suprafețele izonome corespunzătoare. Factorul de proporționalitate este factorul de transformare sau constanta de similitudine (de curgere, termică sau de difuziune).

În sisteme similare, astfel definite, fenomene identice sînt descrise prin ecuații diferențiale identice. Avînd în vedere că în sisteme similare există aceeași proporționalitate între mărimile de același fel, rezultă că termenii ecuațiilor diferențiale intervin numai prin forma lor structurală, ceea ce simplifică mult raționamentul.

În consecință, pentru considerații referitoare la sisteme similare, ecuațiile fundamentale (1) se reduc la forma *):

$$\left[\frac{\Delta w}{\tau}\right]+\left[w\frac{\Delta w}{l}\right]=\left[\frac{1}{\rho}\frac{\Delta p}{l}\right]+\left[g\right]+\left[\nu\frac{\Delta w}{l^2}\right] \quad (3\ a)$$

$$\left[\frac{\Delta T}{\tau}\right]+\left[w\frac{\Delta T}{l}\right]=\left[a\frac{\Delta T}{l^2}\right] \quad (3\ b)$$

$$\left[\frac{\Delta C}{\tau}\right]+\left[w\frac{\Delta C}{l}\right]=\left[D\frac{\Delta C}{l^2}\right] \quad (3\ c)$$

Pentru a pune în evidență unele influențe care nu au fost luate în considerație sau care nu apar explicit în forma structurală (2) a ecuațiilor fundamentale, au fost adăugați termeni proprii acestor influențe. Deducerea acestor termeni și cazurile în care participarea lor este importantă sînt arătate în tabela 1. Ecuațiile (3), astfel completate, servesc pentru considerații de similitudine; ele exprimă însumarea mai detaliată a influențelor care intervin în desfășurarea fenomenului.

*) S-a omis ultimul termen din ecuația Navier-Stokes, care intervine numai la viteze mari, în apropierea vitezei sunetului.

Ecuaţiile (3) conţin următorii termeni comuni :

I. Variaţia mărimii de acţiune în timp.

II. Variaţia mărimii de acţiune prin aport de fluid cu volumul principal de fluid (convecţie forţată).

III. Variaţia mărimii de acţiune prin convecţie naturală, rezultată din diferenţă de densitate.

IV. Variaţia mărimii de acţiune prin mişcare moleculară.

V. Variaţia mărimii de acţiune prin mişcare de turbulentă.

VI. Variaţia mărimii de acţiune prin aport exterior.

VII. Variaţia mărimii de acţiune prin reacţie chimică.

Prin mărime de acţiune (forţă motoare, potenţial), se înţelege :

— viteza pentru transferul momentului ;

— temperatura pentru transferul căldurii ;

— concentraţia pentru transferul de masă (de substanţă).

Contribuţia mişcării de turbulenţă la variaţia mărimii de acţiune este considerată prin analogie cu mişcarea moleculară.

Pe lîngă termenii comuni mai intervin şi cîţiva termeni particulari (VIII_w, IX_w, X_w, VIII_t şi IX_t).

Ecuaţiile astfel completate sînt ecuaţiile (3).

Cînd fluidele sînt în mişcare circulară (în agitatoare, centrifuge, pompe centrifuge) se înlocuieşte w cu nd şi l cu d ; în tabela 1, simbolurile termenilor ecuaţiilor astfel modificate sînt notate cu $'$ (prim).

$$\underset{I_w}{\left[\frac{\Delta w}{\tau}\right]}+\underset{II_w}{\left[w\frac{\Delta w}{l}\right]}+\underset{III_w}{\left[g\frac{\Delta\rho}{\rho}\right]}+\underset{IV_w}{\left[\nu_m\frac{\Delta w}{l^2}\right]}+\underset{V_w}{\left[\nu_t\frac{\Delta w}{l^2}\right]}+\underset{VI_w}{\left[\frac{P}{w\rho l^3}\right]}+\underset{VII_w}{\left[w\Delta VU\right]}+\underset{VIII_w}{\left[g\right]}+\underset{IX_w}{\left[\frac{\Delta p}{\rho l}\right]}+\underset{X_w}{\left[\frac{\sigma}{\rho l^3}\right]}=0 \quad (3\,a)$$

$$\underset{I_t}{\left[\frac{\Delta T}{\tau}\right]}+\underset{II_t}{\left[w\frac{\Delta T}{l}\right]}+\underset{III_t}{\left[g\beta\frac{(\Delta T)^2}{\Delta w}\right]}+\underset{IV_t}{\left[a_m\frac{\Delta T}{l^2}\right]}+\underset{V_t}{\left[a_t\frac{\Delta T}{l^2}\right]}+\underset{VI_t}{\left[\frac{Q}{c_p\rho l^3}\right]}+\underset{VII_t}{\left[\frac{Q'U}{c_p\rho}\right]}+\underset{VIII_t}{\left[\frac{C_n e T_1^4}{c_p\rho l}\right]}+\underset{IX_t}{\left[\frac{C_n e T_2^4}{c_p\rho l}\right]}=0 \quad (3\,b)$$

$$\underset{I_c}{\left[\frac{\Delta C}{\tau}\right]}+\underset{II_c}{\left[w\frac{\Delta C}{l}\right]}+\underset{III_c}{\left[g\beta'\frac{(\Delta C)^2}{\Delta w}\right]}+\underset{IV_c}{\left[D_m\frac{\Delta C}{l^2}\right]}+\underset{V_c}{\left[D_t\frac{\Delta C}{l^2}\right]}+\underset{VI_c}{\left[\frac{I}{Ml^3}\right]}+\underset{VII_c}{\left[\varepsilon_i U\right]}=0 \quad (3\,c)$$

Tabela 1

TERMENII ECUAŢIILOR (3)

Termenul		Însemnătate fizică	Deducerea structurii termenului	Exemple în care intervine termenul
Simbol	Structură			
I_w I'_w	$\frac{\Delta w}{\tau}$ $\frac{nd}{\tau}$	Forţa [1]) de accelerare a fluidului în regim nestaţionar	Ecuaţia fundamentală (1 a)	În regim nestaţionar, variabil, tranzitoriu. În regim staţionar acest termen este 0
II_w II'_w	$w\frac{\Delta w}{l}$ n^2d	Forţa [1]) de inerţie provenind din energia cinetică	Ecuaţia fundamentală (1 a)	Intervine în toate fenomenele de curgere
III_w III'_w	$g\frac{\Delta\rho}{\rho}$	Forţa [1]) corespunzînd mişcării fluidului provocată de diferenţa de densitate	Forţa [1]) corespunzătoare acceleraţiei (termenul VIII_w) este g. Cînd curgerea rezultă din diferenţa de densitate se înmulţeşte cu $\Delta\rho/\rho$	Cînd în fluid apare o diferenţă de densitate provenită din diferenţa de temperatură sau de densitate
IV_w IV'_w	$\nu_m\frac{\Delta w}{l^2}$ $\nu_m\frac{n}{d}$	Rezistenţa [1]) vîscoasă a fluidului rezultînd din mişcarea moleculară	Ecuaţia fundamentală (1 a)	Curgere la numere Reynolds mici sau fenomene în care intervine stratul limită

Tabela 1 (urmare)

Termenul		Însemnătate fizică	Deducerea structurii termenului	Exemple în care intervine termenul
Simbol	Structură			
V_w V'_w	$\nu_t \frac{\Delta w}{l^2}$ $\nu_t \frac{n}{d}$	Rezistența [1]) fluidului rezultînd din mișcarea de turbulență	Prin analogie cu IV_w	Curgere la numere Reynolds mari
VI_w VI'_w	$\frac{p}{w\rho l^3}$ $\frac{p}{w\rho l^4}$	Forța [1]) rezultă din puterea unui agitator sau din centrifugare	Puterea consumată $= P$ Energia $\sim P\tau$ Forța $\sim P\tau/l = P/w$ Forța pe unitatea de masă $\sim P/w\rho l^3$	Pompe Agitatoare Centrifuge
VII_w VII'_w	$w\Delta VU$ $nd\Delta VU$	Forța [1]) rezultată din fluidul produs prin reacția chimică	Produsul ΔVU arată de cîte ori se multiplică un volum de fluid în unitatea de timp. În unitatea de timp, viteza va crește cu $w\ \Delta\ V\ U$	Cînd intervin reacții chimice cu producere de gaze și cu variație de volum
VIII_w $VIII'_w$	g	Forța [1]) rezultată din accelerația cîmpului în care se face curgerea	Ecuația fundamentală (1 a)	Pentru curgerea (sau componenta curgerii) în direcția accelerației
IX_w IX'_w	$\frac{\Delta p}{\rho l}$ $\frac{\Delta p}{\rho d}$	Forța [1]) rezultată din diferența de presiune	Ecuația fundamentală (1 a)	Calculul pierderilor de presiune
X_w X'_w	$\frac{\sigma}{\rho l^2}$ $\frac{\sigma}{\rho d^2}$	Forța [1]) de capilaritate rezultată din tensiunea superficială	Forța corespunzătoare tensiunii superficiale $\sim\sigma l$. Pentru unitatea de masă această forță $\sim \sigma l/\delta l^3$	Sisteme disperse fluide
I_t I'_t	$\frac{\Delta T}{\tau}$	Căldura [2]) de încălzire a sistemului în regim nestaționar	Ecuația fundamentală (1 b)	În regim nestaționar, variabil, tranzitoriu. În regim staționar acest termen este nul
II_t II'_t	$w\frac{\Delta T}{l}$ $n\Delta T$	Căldura [2]) adusă prin convecție forțată	Ecuația fundamentală (1 b)	Transport de căldură prin curgerea (forțată) a fluidelor
III_t III'_t	$g\beta\frac{(\Delta T)^2}{\Delta w}$ $g\beta\frac{(\Delta T)^2}{nd}$	Căldura [2]) adusă prin convecție liberă	Cînd $\Delta\rho$ din III_w provine dintr-o diferență de temperatură, $III_w = g\ \beta\ \Delta T \sim \Delta w/\tau$ Rezultă $\Delta T/\tau = g\ \beta\ (\Delta T^2)/\Delta w$	Transmitere de căldură prin convecție liberă
IV_t IV'_t	$a_m\frac{\Delta T}{l^2}$ $a_m\frac{\Delta T}{d^2}$	Căldura [2]) adusă prin conducție	Ecuația fundamentală (1 b)	Transmitere de căldură prin conducție
V_t V'_t	$a_t\frac{\Delta T}{l^2}$ $a_t\frac{\Delta T}{d^2}$	Căldura [2]) adusă prin mișcarea de turbulență a fluidelor	Prin analogie cu IV_t	Transmitere de căldură în fluide curgînd turbulent

Tabela 1 (urmare)

Termenul		Însemnătate fizică	Deducerea structurii termenului	Exemple în care intervine termenul
Simbol	Structură			
VI_t VI'_t	$\frac{Q}{c_p \rho l^3}$ $\frac{Q}{c_p \rho d^3}$	Căldura [2]) introdusă direct în sistem	Căldura Q raportată la unitatea de capacitate calorică a sistemului	De exemplu la încălzirea dielectrică
VII_t VII'_t	$\frac{Q'U}{c_p \rho}$	Căldura [2]) introdusă prin reacţie chimică	$Q'U$ este căldura dată de reacţia chimică în unitatea de volum şi timp. Se împarte cu $c_p \rho$ pentru a obţine căldura pe unitatea de capacitate calorică	Transmitere de căldură însoţită de reacţie chimică
VIII_t $VIII'_t$	$\frac{C_n e T_1^4}{c_p \rho l}$ $\frac{C_n e T_1^4}{c_p \rho d}$	Căldura [2]) introdusă prin radiaţie	Din structura ecuaţiei pentru căldura de radiaţie	Transmitere de căldură prin radiaţie, în special la temperaturi înalte
IX_t IX'_t	$\frac{C_n e T_2^4}{c_p \rho l}$ $\frac{C_n e T_2^4}{c_p \rho d}$	Căldura [2]) emisă prin radiaţie în exterior	Ca la VIII_t	Ca la VIII_t
I_c I'_c	$\frac{\Delta C}{\tau}$	Creşterea concentraţiei în unitatea de timp	Ecuaţia fundamentală (1 c)	Transport de substanţă în regim nestaţionar
II_c II'_c	$w \frac{\Delta C}{l}$ $n \Delta C$	Substanţa [3]) adusă prin curgerea forţată a fluidelor	Ecuaţia fundamentală (1 c)	Transport de substanţă prin curgerea (forţată) a fluidelor
III_c III'_c	$g\beta' \frac{(\Delta C)^2}{\Delta w}$ $g\beta' \frac{(\Delta C)^2}{nd}$	Substanţa [3]) adusă prin convecţie liberă	Deducerea analogă cu cea de la III_t	Cînd în sistem există diferenţe importante de concentraţie
IV_c IV'_c	$D_m \frac{\Delta C}{l^2}$ $D_m \frac{\Delta C}{d^2}$	Substanţa [3]) adusă prin difuziune moleculară	Ecuaţia fundamentală (1 c)	Transport de substanţă la numere Reynolds mici
V_c V'_c	$D_t \frac{\Delta C}{l^2}$ $D_t \frac{\Delta C}{d^2}$	Substanţa [3]) adusă prin difuziunea de turbulenţă	Prin analogie formală cu V_t	Transport de substanţă în fluide curgînd turbulent
VI_c VI'_c	$\frac{I}{Ml^3}$ $\frac{I}{Md^3}$	Substanţa [3]) introdusă direct în fluid	I/M = moli de substanţă introdusă în unitatea de timp. Se împarte la unitatea de volum ($\sim l^3$)	Cînd substanţa i se introduce ca atare în sistem
VII_c VII'_c	$\varepsilon_i U$	Substanţa [3]) rezultată din reacţie chimică	U reprezintă şi concentraţia substanţei i care rezultă din reacţia chimică, în unitatea de timp	Transport de substanţă cînd intervine şi reacţie chimică (reactoare)

1) Forţa raportată la unitatea de masă, egală cu variaţia momentului raportată la unitatea de masă şi de timp.
2) Variaţia entalpiei raportată la unitatea de capacitate calorică a debitului.
3) Variaţia concentraţiei în unitatea de timp.

Criterii de similitudine

Metoda pentru obținerea criteriilor de similitudine rezultă din următorul exemplu referitor la două corpuri — asemenea din punct de vedere geometric — formate dintr-un cilindru (cu diametrul D și înălțimea H) avînd pe una din baze un con (cu înălțimea h).

Se scrie ecuația pentru o proprietate geometrică, de exemplu aria totală a unuia din corpuri:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} + \pi DH + \frac{\pi D}{2}\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + h^2}\,.$$

Aria totală a celuilalt corp, care se găsește față de primul într-un raport de asemănare geometrică k, este:

$$A' = \frac{\pi D^2}{4}k^2 + \pi DHk^2 + \frac{\pi D}{2}k^2\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + h^2} = k^2 A$$

Raportul dintre doi termeni ai aceleiași ecuații nu conține constanta de asemănare. Raportul a doi termeni dintr-o ecuație este egal cu raportul termenilor corespunzători din cealaltă ecuație. Aceste din urmă rapoarte sînt criterii de similitudine.

Pentru exemplul precedent, se obțin următoarele criterii de similitudine:

— din raportul primilor doi termeni — criteriul H/D;

— din raportul termenilor de sub radical — criteriul h/D.

Din alte rapoarte ale termenilor nu mai rezultă alte criterii independente.

Toate corpurile, de forma amintită, pentru care rapoartele (criteriile) H/D și h/D au aceleasi valori, sînt similare din punct de vedere geometric.

Criteriile de similitudine sînt grupuri nedimensionale de mărimi, ca rezultînd din raportul a doi termeni ai unei ecuații (omogene din punct de vedere dimensional).

Această metodă se poate extinde și la găsirea criteriilor pentru similitudinea de curgere, termică sau de difuziune cînd se cunosc ecuațiile fenomenelor care interesează. Ecuațiile pot fi și în formă diferențială sau în altă formă incompletă dar care reprezintă structura generală a termenilor.

Astfel, orice raport între termenii ecuațiilor (3) sau orice combinație între două sau mai multe din aceste rapoarte este un criteriu de similitudine. Se presupune totdeauna existența similitudinii geometrice.

Dintre numeroasele rapoarte sau combinații posibile între termenii ecuațiilor (3), în practica ingineriei chimice se folosesc mai mult criteriile (sau numirile) menționate în tabelele 2 și 3. Criteriile principale sînt denumite după numele marilor fizicieni (simbolurile lor reprezintă primele două litere ale numelui).

Tabela 2

CRITERII DE SIMILITUDINE DEDUSE DIRECT DIN ECUAȚIILE (3)

Raportul	Expresii echivalente	Simbol	Numele criteriului
$\frac{II_w}{I_w}$	$\frac{w\tau}{l}$	Ho	de homocronism
$\frac{II_w}{VIII_w}$	$\frac{w^2}{gl}$	Fr	Froude
$\frac{II_w}{IV_w}$	$\frac{wl}{\nu} = \frac{wl\rho}{\eta}$	Re	Reynolds[1]
$\frac{IX_w}{II_w}$	$\frac{\Delta p}{\rho w^2}$	Eu	Euler
$\frac{VI'_w}{II'_w}$	$\frac{p}{\rho n^3 d^5}$	Po	de putere
$\frac{II_w}{X_w}$	$\frac{\rho w^2 l}{\sigma}$	We	Weber
$\frac{IV_t}{I_t}$	$\frac{\lambda\tau}{c_p\rho l^2} = \frac{a\tau}{l^2}$	Fo	Fourier
$\frac{II_t}{IV_t}$	$\frac{w\rho c_p l}{\lambda} = \frac{wl}{a}$	Pe	Péclet
$\frac{II_t}{VIII_t}$	$\frac{\rho c_p w}{C_n e T^3}$	Th	Thring
$\frac{II_c}{IV_c}$	$\frac{wl}{D}$	Pe'	Péclet (pentru difuziune)

[1] S-a demonstrat că și $VI_w\Omega/V_w$ = Re.

Incompatibilitatea unor criterii de similitudine

Aplicația caracteristică a teoriei similitudinii este transpunerea la scară industrială a rezultatelor obținute cu modelul experimental similar. Condițiile de similitudine pe care trebuie să le îndeplinească instalația model și instalația industrială se reduc la egalitatea valorii criteriilor izonome. În fiecare problemă de similitudine intervine un număr redus de criterii; totuși, nu totdeauna condițiile de egalitate între criterii pot fi satisfăcute simultan tocmai din cauza schimbării lungimii, conținute în unele criterii, cînd se trece la altă scară. Într-un criteriu care conține lungimea va trebui să se schimbe și o altă mărime, de exemplu viteza, pentru a compensa influența creșterii lungimii. Aceste schimbări modifică însă valorile altor criterii în care lungimea și viteza stau în alte relații reciproce.

Tabela 3

CRITERII DE SIMILITUDINE REZULTATE DIN COMBINAȚII ÎNTRE RAPOARTE SAU CRITERII

Combinația	Expresii echivalente	Simbol	Numele criteriului
$Fr\,(Re)^2$	$\frac{gl^3}{\nu^2}$	Ga	Galileu
$Ga\frac{III_w}{VIII_w}$	$\frac{gl^3}{\nu^2}\cdot\frac{\Delta\rho}{\rho}$	Ar	Arhimede
$Ga\,\frac{I_w}{VIII_w}\,\frac{III}{I_t}$	$\frac{gl^3}{\nu^2}\beta\Delta T$	Gr	Grashof
$\frac{Pe}{Re}$	$\frac{c_p\eta}{\lambda}=\frac{\nu}{a}$	Pr	Prandtl[1]
$\frac{(II+III+IV+V)_t}{IV_t}$	$\frac{\alpha l}{\lambda}$	Nu	Nusselt[2]
$\frac{Nu}{Re\cdot Pr}$	$\frac{\alpha}{c_p\rho w}$	St	Stanton
$\frac{(II+III+IV+V)_c}{IV_c}$	$\frac{k_g l}{D}$	Sh Nu′ Nu_{dif}	Sherwood[2] Nusselt (pentru difuziune)
$\frac{Pe'}{Re}$	$\frac{\nu}{D}$	Sc Pr′ Pr_{dif}	Schmidt[1] Prandtl (pentru difuziune)
$\frac{IV_t}{I_t}:\frac{IV_c}{I_c}$	$\frac{a}{D}$	Le	Lewis[1]

1) Criteriile Prandtl (Pr), Schmidt (Sc) și Lewis (Le) cuprind numai constante fizice ale fluidului.

2) Notația α (coeficientul de transmitere a căldurii) pentru suma $(II + III + IV + V)_t$ se folosește în problemele stratului laminar (în vecinătatea unui perete).

Deasemenea, notația k (coeficientul de transfer de substanță) se folosește în problemele de difuziune în stratul laminar (lîngă interfața dintre faze).

Exemplu: pentru menținerea valorii criteriului lui Reynolds, cînd lungimea crește se reduce în aceeași proporție valoarea vitezei:

$$Re = \frac{wl}{\nu} = \frac{w_M l_M}{\nu}$$

se menține cînd $l = kl_M$ dacă $w = w_M/k$. Această schimbare va modifica valorile criteriilor în care lungimea și viteza nu intervin ca produs.

Pentru ca mai multe criterii să fie compatibile cînd se schimbă scara geometrică, se recurge la diferite mijloace care rezultă din studiul fiecărui caz; uneori se renunță la similitudinea geometrică sau se schimbă constantele fizice ale fluidului, lucrînd în instalația model cu o altă substanță, astfel aleasă încît să satisfacă condițiile de similitudine.

Cînd criteriile de similitudine rămîn incompatibile există un *defect de transpunere* de care trebuie să se țină seamă, de exemplu prin mărirea unor factori de siguranță. Tot din cauza incompatibilității criteriilor de similitudine este uneori necesar să se lucreze cu mai multe instalații model, la scări diferite, pentru a cunoaște și a putea extrapola variația defectului de transpunere.

Ecuații criteriale

O altă aplicație importantă a similitudinii este redarea dependențelor în forma ecuațiilor criteriale.

Considerațiile de similitudine arată că un fenomen poate fi descris printr-o funcție a criteriilor de similitudine Cr_1, Cr_2 Cr_3, ... care intervin în desfășurarea fenomenului

$$f(Cr_1, Cr_2, Cr_3, \ldots) = 0$$

De exemplu:

— pentru curgerea fluidelor

$$f(Fr,Eu,Re) = 0$$

— pentru transmiterea căldurii

$$f(Nu,Re,Pr,Gr) = 0.$$

Teoria similitudinii nu dă indicații asupra formei acestor funcții.

Nusselt a arătat că funcții de forma

$$(Cr_1)^m(Cr_2)^n(Cr_3)^p \ldots = \text{const.}$$

dau rezultate bune *cînd se aplică în condiții nu prea depărtate de cele în care s-a făcut experimentarea* pentru determinarea valorii constantei și exponenților.

Așa au rezultat ecuațiile criteriale, folosite frecvent în ingineria chimică, de exemplu:

— pentru pierderea de presiune în conducte

$$Eu = c\,(Re)^m\left(\frac{l}{d}\right)^n$$

(l/d este criteriul de similitudine geometrică), care este — într-o formă mai completă — ecuația cunoscută a lui Fanning

$$\Delta p = c\,(Re)^m\frac{l}{d}\frac{w^2}{2}$$

— pentru transmiterea căldurii în convecție forțată

$$Nu = c\,(Re)^m(Pr)^n;$$

— pentru transferul de substanță

$$Sh = c(Re)^m(Sc)^n.$$

Notații:

$a = \lambda/c_p\rho$ — difuzivitatea termică (L^2T^{-1});
c_p — căldura specifică $(L^2T^{-2}\theta^{-1})$;
C — concentrația (mol L^{-3});
C_n — constanta de radiație $(M\,T^{-3}\,\theta^{-4})$;
d — diametrul (L);
D — coeficientul de difuziune (L^2T^{-1});
e — coeficient global de emisie (nedimensional);
g — accelerație $(L\,T^{-2})$;
I — debitul de substanță i $(M\,T^{-1})$;
k — factor de transformare geometrică (nedimensional);
k_g — coeficient de transfer de substanță $(L\,T^{-1})$;
l — lungime (dimensiune determinantă) (L);
n — turația (T^{-1});
M — masa moleculară $(M\ mol^{-1})$;
p — presiunea $(ML^{-1}T^{-2})$;
Q — căldura (ML^2T^{-2});
Q' — căldura de reacție $(ML^2T^{-2}\ mol^{-1})$;
P — puterea consumată (ML^2T^{-3});
T — temperatura (θ);
T_1 — temperatura corpului radiant (θ);
T_2 — temperatura sistemului (radiat) (θ);

U — viteza de reacție raportată la unitatea de volum (mol $L^{-3}T^{-1}$) ;
ΔV — creșterea volumului cînd reacționează un mol de substanță (L^3 mol^{-1}) ;
w — viteza fluidului (L T^{-1}) ;
x, y, z — coordonate de lungime (L) ;
α — coeficientul de transmitere a căldurii (M T^{-1} θ^{-1}) ;
β — coeficientul de dilatare (θ^{-1}) ;
β' — variația specifică a densității (L^3 mol θ^{-1});
ε_i — coeficient stoechiometric (nedimensional) ;
η — viscozitatea dinamică (M $L^{-1}T^{-1}$) ;
λ — coeficientul de conductibilitate termică (M L T^{-3} θ^{-1}) ;
ν — viscozitatea cinematică (L^2T^{-1}) ;
ρ — densitatea fluidului (M L^{-3}) ;
σ — tensiunea superficială (M T^{-2}) ;
τ — timpul (T).

Indici : m, n se referă la mișcarea moleculară ;
t se referă la mișcarea de turbulentă ;
M se referă la instalația model.

BIBLIOGRAFIE

1. Damköhler, G., Z. Elektrochemie, *42*, 848, 1936.
2. Dolezalik, V., Podobnost a modelovani v chemicke technologii, Praha, SNTL, 1959.
3. Johnstone, R. E. and Thring, M. W., Pilot plants, models and scale-up methods in chemical engineering, New York, McGraw-Hill, 1957.
4. Jordan, D. G., Chemical pilot plant practice, New York, Interscience Publishers, 1955.

OBȚINEREA CLORURII DE SODIU PURE, CRISTALIZATE, NEAGLOMERABILE

Chim. Laura Creangă și ing. Elisabeta Șerban

Clorura de sodiu se obține, pentru diverse utilizări, din timpuri străvechi ; astăzi însă, uzinele care produc sare cristalizată trebuie să se bazeze pe o tehnologie chimică modernă pentru a putea oferi un produs din toate punctele de vedere de calitate superioară, la un preț convenabil.

Cerințele în privința calității sării de masă au devenit deosebit de exigente. Se cere un produs care să nu se aglomereze la variații extreme de climă și în diverse condiții de depozitare ; aceasta impune puritate chimică accentuată și adaosul unor ingredienți eficace.

I. Aglomerarea clorurii de sodiu și influența ingredienților asupra aglomerării

Aglomerarea diferitelor săruri în funcție de proprietățile lor higroscopice este tratată într-o serie de lucrări [1, 2, 3], problema fiind legată de necesitatea rezolvării unor sarcini practice în diverse domenii industriale (industria azotatului de amoniu, clorurii de sodiu cristalizate etc.). Unii autori [3] au stabilit că diverse adaosuri exercită o influență accentuată asupra punctului higroscopic al sărurilor care se dizolvă bine în apă. Prin punct higroscopic (umiditate critică relativă) se înțelege umiditatea relativă a aerului la care sarea respectivă nu se umectează și nici nu se usucă. Prin absorbția umidității din aer pe suprafața cristalelor se formează o peliculă de soluție cu compoziție apropiată de concentrația saturării.

A fost studiată problema influenței diferitelor acoperiri superficiale hidrofobe asupra variației punctului higroscopic al clorurii de sodiu industriale ; în acest scop au fost utilizate parafina, uleiul de in și uleiul de rapiță, sub formă de soluții benzenice. Pelicula de substanță hidrofobă formată izolează de umiditatea aerului pelicula de soluție saturată de pe suprafața cristalelor, împiedicînd schimbul de umiditate și micșorînd astfel punctul higroscopic.

Clorura de sodiu are proprietatea de a absorbi o anumită cantitate de apă chiar atunci cînd este chimic pură. Umiditatea atmosferică face ca la suprafața fiecărui cristal să se formeze o peliculă de soluție aproape saturată de clorură de sodiu ; schimbarea umidității aerului cauzează alternativ delicvescența și uscarea suprafeței cristalului, mărind aglomerarea lor și micșorînd proprietatea de curgere liberă [4]. Aglomerarea este sporită de conținutul de impurități din sare ; în special clorura de magneziu și clorura de calciu, fiind substanțe higroscopice, accentuează aglomerarea.

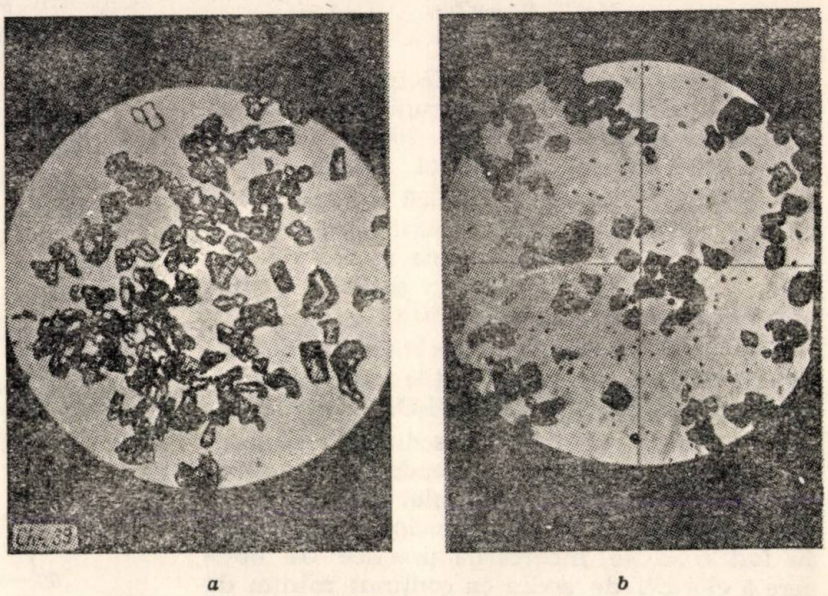
Pentru obținerea unei sări neaglomerabile — în special, pentru masă — sînt utilizate adaosuri din substanțe inerte, denumite ingredienți, care micșorează puterea de aglomerare. Rolul ingredienților este de a forma puncte izolatoare între cristale, pe care nu le lasă să vină în contact direct. În încercările de laborator efectuate de autori pentru stabilirea celui mai adecvat ingredient si procent de adăugare au fost utilizați : $MgCO_3$, MgO, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(PO_4H_2).H_2O$, $NaHCO_3$, Na_3PO_4, amidon, glicerină ș.a., în proporții diferite : 0,2 ; 0,5 și 1%. Probele amestecate cu ingredienți au fost ținute un anumit interval de timp (15 zile) la diferite umidități relative atmosferice, realizate în exsicatoare. Deoarece umiditatea relativă a camerei este considerată 50%, în-

cercările au fost făcute la umidităţi mai mari, şi anume : 60, 70, 80 şi 100% umiditate relativă a aerului. Clorura de sodiu utilizată a fost de granulaţie 0,2—0,5 mm.

Dintre ingredienţii folosiţi, cei care corespund la umidităţi relative ale aerului $> 50\%$ au fost $MgCO_3$ şi MgO.

Carbonatul de magneziu se comportă ca un bun ingredient în proporţie de 1% sub 80% umiditate relativă ; începînd cu această umiditate, sarea cu $MgCO_3$ 1% se aglomerează slab după 15 zile în mediu cu 80% umiditate şi se aglomerează din prima zi în mediu umectat 100% (atmosferă saturată cu vapori de apă). Oxidul de magneziu este un ingredient mai bun. Sarea amestecată cu 1% MgO nu se aglomerează timp de 15 zile, chiar la 80% umiditate, dar se aglomerează din prima zi la 100% umiditate relativă.

Procentul de apă absorbită creşte în general proporţional cu umiditatea relativă a aerului. În cazul probei martor (fără ingredient) cantitatea de apă absorbită este mai mică decît a probelor cu ingredienţi. Explicaţia este următoarea : proba martor aglomerîndu-se din prima zi, suprafaţa ei totală se micşorează, deci apa absorbită este în cantitate mai mică decît în cazul probelor cu ingredienţi, care nu se aglomerează.



a *b*

Fig. 3.
a) NaCl aglomerată ; *b)* NaCl neaglomerată cu ingredient.

În anumite cazuri, cantitatea de apă poate fi mărită şi datorită adsorbţiei unor ingredienţi.

Deoarece clorura de sodiu trebuie să rămînă neaglomerată mai ales în timpul transportului în condiţii climatice diferite, comportarea ei în condiţii variabile de umiditate relativă (80%—50%—80%) a fost studiată în laborator. Încercările au fost efectuate cu clorură de sodiu de granulaţie 0,2—0,5 mm, care nu s-a aglomerat, şi de granulaţie 0—0,5 mm, care s-a aglomerat. Au fost utilizaţi ca ingredienţi $MgCO_3$ şi MgO, în proporţie de 1%. Aceste încercări au demonstrat importanţa eliminării cristalelor de NaCl sub o anumită dimensiune, şi anume $< 0{,}2\%$ (fig. 1 şi fig. 2). Fig. 3 reprezintă două microfotografii de sare cristalizată, fără şi cu adaos de ingredient.

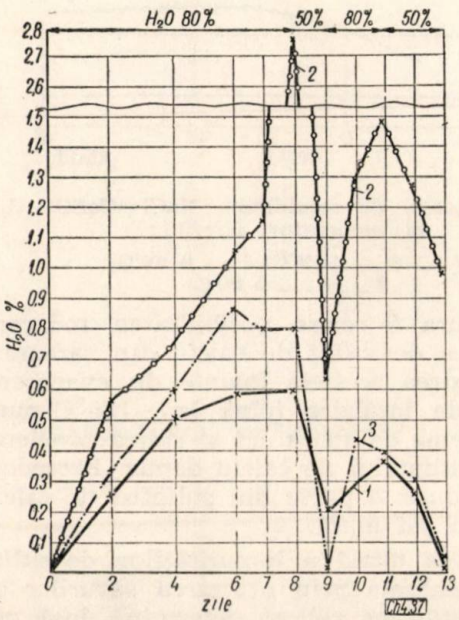


Fig. 1. Variaţia umidităţii unor probe de NaCl granulaţie 0,2—0,5 cu ingredienţi 1% păstrate la umidităţi diferite :
1 ___ martor=aglomerare ziua I=a ; *2* ___ o ___ MgO 1% neaglomerată; *3* ___ .. ___ $MgCO_3$ 1% neaglomerată.

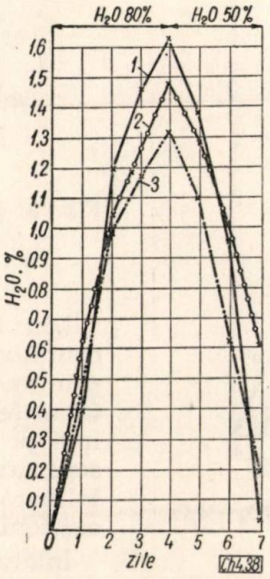


Fig. 2. Variaţia umidităţii unor probe de NaCl granulaţie 0—0,5 mm cu ingredienţi 1% păstrate la umidităţi diferite :
1 ___ martor-aglomerare ziua I=a ; *2* ___ o ___ MgO 1% slab aglomerată, ziua I=a ; *3* ___ .. ___ $MgCO_3$ 1% aglomerată ziua I=a.

II. Obţinerea clorurii de sodiu cristalizate de puritate superioară, fără utilizarea sărurilor de bariu la purificarea saramurii

Cele mai importante zăcăminte de sare în exploatare în ţara noastră sînt la Slănic, Ocna Mureş, Tîrgu Ocna, Praid, Ocna Dej, Cacica. Conţinutul de clorură de sodiu variază între

99% și 96% (corespunzător unei sări industrial impure). Impuritățile sînt cuprinse între limitele :

$CaCl_2$ 0—0,3%
$MgCl_2$ 0,1—0 2%
$CaSO_4$ 0,6—1,6%.

La o salină — exploatarea făcîndu-se pe cale umedă — conținutul de clorură de sodiu în saramură variază între 285—295 g/l, calciul între 1,1 și 1,6 g/l, magneziul între 0,03 și 0,04 g/l, SO_4^{2-} între 2,7 și 3,8 g/l. Sorturile de sare superioară trebuie purificate, întrucît conținutul lor în NaCl trebuie să fie de minimum 98,5—99% în cazul în care se adaugă ingredienți pentru neaglomerare.

Metoda de purificare experimentată de autori se bazează pe proprietățile sistemului de solubilitate Na_2SO_4—NaCl—H_2O.

Solubilitatea sulfatului de sodiu în saramură de diferite concentrații și condițiile de separare din saramură a sulfatului de sodiu în timpul evaporării au fost principiile după care au fost conduse încercările practice de obținere a clorurii de sodiu cu conținut minim de impurități (practic, eliminarea ionului sulfat). În diagrama din fig. 4 se redau curbele de solubilitate a sistemului NaCl—Na_2SO_4—H_2O la temperaturile de 75, 100 și 150°C [6].

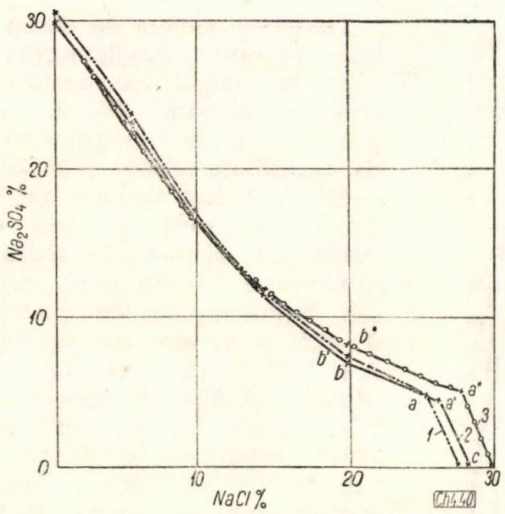


Fig. 4. Sistemul de solubilitate NaCl—Na_2SO_4—H_2O la temperaturi diferite :
1 — .. — la 75°C ; *2* — la 100°C ;
3 — o — la 150°C.

Urmărind curbele de solubilitate a sulfatului de sodiu în saramuri de diferite concentrații în clorură de sodiu se poate observa că :

— la curba de la 100°C, pînă la concentrația 4,4% Na_2SO_4 în soluție (punctul *a'*), se separă în fază solidă numai clorură de sodiu. Între 4,4 și 6,9% Na_2SO_4 în soluție (punctele *a'*—*b'*) se depune un amestec de clorură și sulfat de sodiu. Începînd cu concentrația de 6,9% Na_2SO_4 (punctul *b'*) din soluție se separă numai sulfat de sodiu ;

— la 75 și 150°C au loc aceleași fenomene conform punctelor *a*—*b* și *a''*—*b''* ;

În lucrările efectuate s-a ținut seamă de curba de la 100°C, deoarece evaporarea saramurii în instalația existentă în țară se face la o temperatură destul de apropiată (circa 105°C).

În saramura saturată în clorură de sodiu, conținutul maxim de sulfat de calciu este de 0,35% în soluție (datele de solubilitate ale sulfatului de calciu în saramură saturată fiind date în procente greutate, în diagrama din fig. 5) [7]. În cazul evaporării acestei saramuri fără purificare prealabilă, întreaga cantitate de sulfat de calciu se va găsi în produsul finit — clorură de sodiu — ajungînd la ~ 1,6%.

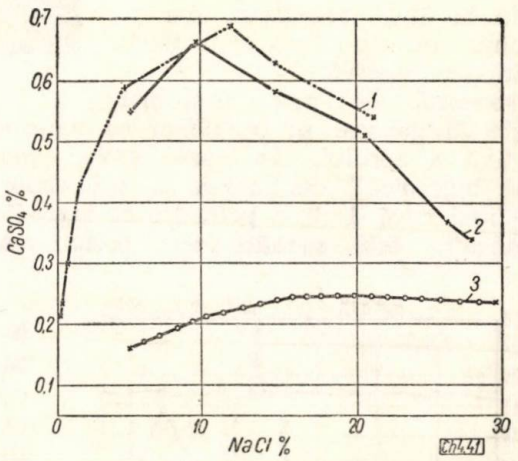


Fig. 5. Sistemul de solubilitate NaCl—$CaSO_4$—H_2O la temperaturi diferite :
1 — .. — la 25°C ; *2* — la 100°C ;
3 — o — la 150°C.

Din figura 5 reiese posibilitatea reducerii conținutului de sulfat de calciu din saramură prin încălzirea acesteia înainte de evaporare. O astfel de încălzire (pînă la ~ 150°C) pune însă probleme de aparatură și ridică problema separării sulfatului de calciu depus. Procedeul înlătură numai o parte din sulfatul de calciu existent în saramură.

Înlăturarea totală a impurităților de sulfat poate fi realizată prin utilizarea sărurilor de bariu ; prețul lor ridicat determină însă neeconomicitatea acestui procedeu.

Pentru reducerea conținutului de sulfat din saramură fără a utiliza aparatură specială sau reactivi scumpi a fost folosită proprietatea sistemului NaCl—Na_2SO_4—H_2O de a acumula sulfat de sodiu în saramură pînă la o anumită limită. La 100°C, această limită este de 4,4% Na_2SO_4 în soluție saturată de clorură de sodiu.

Sulfatul de calciu din saramură este transformat în sulfat de sodiu cu ajutorul carbonatului de sodiu; aceasta se realizează fără vreo dificultate, cu ocazia purificării de calciu şi magneziu. Astfel, dintr-o saramură care conţine 0,35% sulfat de calciu se obţine saramură care conţine 0,364% sulfat de sodiu, deci de ~ 10 ori mai puţin decît limita la care începe să se depună sulfatul de sodiu împreună cu clorura de sodiu (4,4% sulfat de sodiu în saramură).

III. Date experimentale referitoare la obţinerea clorurii de sodiu de puritate superioară pe baza acumulării ionului sulfat în saramură

Încercările de purificare au fost efectuate pe saramură al cărei conţinut în sulfat de calciu este apropiat de limita de solubilitate a sulfatului de calciu în soluţie saturată de clorură de sodiu. Datele obţinute într-o instalaţie experimentală au verificat pe cele din laborator.

Instalaţia experimentală este compusă din diverse vase pentru pregătirea reactivilor (Na_2CO_3, NaOH), pentru realizarea reacţiei de purificare a ionilor calciu şi magneziu, precum şi dintr-o mică instalaţie de evaporare.

Saramura iniţială — cu compoziţia medie 282 g/l NaCl; 1,535 g/l Ca; 3,79 g/l SO_4^{2-}; 0,030 g/l Mg — a corespuns, după purificare, unei saramuri cu următoarea compoziţie: 283—291 g/l NaCl; 0,002—0,05 g/l Ca; 0,01—0,019 g/l Mg; 4,4—5,15 g/l Na_2SO_4.

Saramura purificată de calciu şi magneziu a alimentat continuu instalaţia experimentală de evaporare, cantitatea de sulfat din produsul finit fiind menţinută scăzută cu ajutorul metodei menţionate — acumularea sulfatului de sodiu în saramură. Din media analizelor probelor de sare purificată reiese că în produsul finit de NaCl conţinutul de sulfat de sodiu a fost permanent între limitele 0,21—0,33%.

$$NaCl\% = 99{,}54—99{,}61;$$

Impurităţi

$$(CaCO_3 + Na_2SO_4 + MgCO_3)\ \% = 0{,}30—0{,}37,$$

din care:

Ca: 0,010—0,040;
Mg: 0,0028—0,0038;
Na_2SO_4: 0,21—0,33.

Concluzii

A. Dintre ingredienţii încercaţi, cele mai bune rezultate au dat oxidul şi carbonatul bazic de magneziu, utilizaţi în proporţie de 0,5—1%. Ingredientul are un efect tampon de izolare a cristalelor, împiedicînd astfel aglomerarea lor.

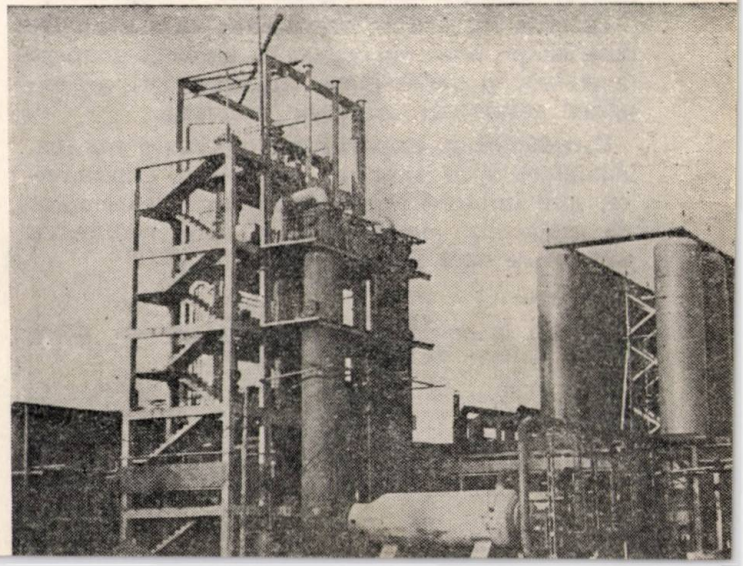
B. Metoda purificării saramurii de ionul SO_4^{2-} bazată pe proprietăţile sistemului de solubilitate NaCl—Na_2SO_4—H_2O asigură obţinerea clorurii de sodiu cristalizate care conţine 99,6% NaCl şi 0,2% SO_4^{2-}; această puritate este corespunzătoare sorturilor superioare de sare cristalizată dintr-o saramură saturată în sulfat de calciu.

Metoda a fost verificată pe o instalaţie experimentală cu capacitatea de 800 kg/24 h. Considerentele economice arată că metoda este avantajoasă şi poate fi aplicată la o instalaţie industrială de evaporare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. I. Ahumov şi E. I. Nicolaeva, Umiditatea sării de bucătărie, Jurnal prikladnoi himii, 1954, nr. 5, XXVII.
2. E. I. Ahumov şi alţii, Proprietăţile higroscopice ale sării de bucătărie şi ale unor săruri de sodiu, Jurnal prikladnoi himii, 1956, nr. 10, p. 1599—1601.
3. V. P. Ilinski, E. I. Ahumov şi A. A. Livşiţ, Punctele higroscopice ale sării industriale, Jurnal prikladnoi himii, 1953, nr. 5, XXVI.
4. V. F. Korolev, Biull. tsentral nauch. isledovatel solianoi lab., 1933, nr. 4, p. 74—88 (Ch. A. 1942 — 6755).
5. Te-Pan-Go, Fabricarea sodei, Moscova, 1949.
6. * * *, Consideraţiuni asupra încercărilor experimentale ale sistemelor în soluţie cu mai mulţi componenţi apă-săruri, Leningrad, 1954, vol. I, p. 80—85.
7. * * *, Consideraţiuni asupra încercărilor experimentale ale sistemelor în soluţie cu mai mulţi componenţi apă-săruri, Leningrad, 1954, vol. II, p. 973—974.
8. Ramchandra Sapre K., Samatkumar D. Buch, Indian 59.243 (Ch. A., 1958—6736 c).
9. M. Iwanura, Tadano Nakozava, Japan 7568 (Ch. A. 1958—20.937 g).

Combinatul de cauciuc sintetic Borzeşti



DEPENDENŢA DE DENSITATE A BRIZANŢEI EXPLOZIVILOR INDUSTRIALI PE BAZĂ DE AZOTAT DE AMONIU (Amonite) *

Ing. V. Pany

Primii explozivi industriali cu randamente corespunzătoare în exploatare au fost realizaţi pe bază de nitroglicerină de către A. Nobel. Paralel cu aceste încercări, I. Ohlsson şi I. H. Norrbin [1] au efectuat cercetări îndreptate spre găsirea unui exploziv pe bază de azotat de amoniu, corespunzător necesităţilor industriei miniere. Tot ei sînt şi primii cercetători care au iniţiat fundamentarea teoretică a producerii explozivilor pe bază de azotat de amoniu în amestec cu cărbune sau combinaţii care conţin carbon. Folosirea explozivului „Ammoniakkrut" — obţinut în anul 1867 după primul patent al lui I. Ohlsson şi I. H. Norrbin — a dovedit că un amestec format numai din azotat de amoniu şi cărbune nu degajă o temperatură suficient de înaltă pentru descompunerea completă a azotatului de amoniu.

Îmbunătăţirile şi perfecţionările aduse cu timpul explozivilor pe bază de azotat de amoniu au făcut ca aceştia să devină concurenţi serioşi ai explozivilor pe bază de nitroglicerină.

Caracteristicile fizico-chimice — cum sînt : marea stabilitate faţă de şocuri mecanice, relativa stabilitate la flacără deschisă, descompunerea fără reziduu în produse gazoase, volum şi presiune mare de gaze, conţinutul mic de gaze toxice şi preţul de cost relativ redus au făcut ca azotatul de amoniu să devină o substanţă de bază la prepararea explozivilor cu siguranţă la manipulare şi eficace pentru roci tari.

Lucrările lui V. A. Assanov şi B. D. Rossi [2] au arătat că se pot prepara şi amonite cu un conţinut foarte mic de gaze toxice (CO, NO etc.) în gazele de explozie. Formarea la explozie a unor cantităţi mici de gaze toxice, precum şi temperatura relativ scăzută a exploziei — datorită conţinutului mare de azot elementar în gazele de explozie — recomandă azotatul de amoniu drept componentă principală şi la obţinerea explozivilor antigrizutoşi.

Datorită calităţilor menţionate, explozivii industriali pe bază de azotat de amoniu acoperă în prezent o mare parte din necesarul de explozivi folosit în industria mondială.

Cercetările şi experienţele efectuate au fost îndreptate spre mărirea eficacităţii explozivilor, spre îmbunătăţirea calităţilor higroscopice ale azotatului de amoniu şi spre reducerea preţului de cost [3, 4, 5, 6].

*) Avînd în compoziţie : azotat de amoniu, nitroderivaţi şi făină de lemn sau cărbune.

În ţara noastră energia explozivilor va fi folosită în următorii ani într-o măsură tot mai mare pentru exploatarea bogăţiilor subterane şi pentru executarea unor lucrări de mare volum (lucrări hidrotehnice, lucrări de terasamente din domeniul construcţiilor industriale, feroviare etc.). Ca urmare, va creşte atît consumul de explozivi industriali, cît şi exigenţa faţă de aceştia.

Literatura de specialitate [1, 7] menţionează că densitatea optimă a amonitelor — la care descompunerea explozivă este completă, cu viteză maximă şi cu efect maxim de lucru mecanic — este de 0,9—1,0 g/cm³.

Kast [8] menţionează că gradul de detonaţie a explozivului industrial Monachit (compus din 81% azotat de amoniu, 13% nitroderivaţi ai xilenului, 5% azotat de potasiu, 1% făină de cereale) scade cu creşterea densităţii. Mai tîrziu, studiind explozivitatea azotatului de amoniu, Sherrick [8] ajunge la concluzia că mărirea densităţii prin presare influenţează pozitiv detonaţia azotatului de amoniu. Totuşi, convingerea că mărirea densităţii amonitelor are ca urmare scăderea brizanţei s-a menţinut încă mult timp. Această părere a fost confirmată şi de încercările efectuate în scopul măririi brizanţei amonitelor în exploatare prin presarea puternică cu foituitorul asupra prafului de exploziv în gaură. Studiind această problemă şi efectuînd o serie de încercări, Apin [2] explică în felul următor fenomenele care se petrec la explozia amonitelor :

La încărcarea găurilor prin presarea puternică cu foituitorul se presează numai o porţiune mică de material, şi anume cea din imediata apropiere a locului presării. Prin îndesarea aceasta locală, care este aproximativ numai 1/10 din lungimea totală a încărcăturii (restul păstrîndu-şi starea afînată iniţială) se creează în strat diferite densităţi. Se ştie că, la o densitate diferită în încărcătură, partea cea mai afînată primeşte mai uşor impulsul iniţial al detonatorului. Dacă impulsul iniţial întîlneşte în calea sa un mediu mai compact (format ca rezultat al presiunii foituitorului) atunci detonaţia se stinge şi se obţine o explozie incompletă sau chiar un rateu.

Toate acestea sînt în concordanţă cu teoria detonaţiei elaborată de Apin [2] şi denumită „teoria străpungerii în şuviţe", conform căreia se consideră că detonaţia se propagă în încărcătură în urma deplasării directe a produselor gazoase ale reacţiei de descompunere explozivă. Structura pulverulentă a substanţelor explozive şi incluziunile de aer sau pori între particulele respective uşurează pătrunderea

produselor gazoase ale reacţiei în straturile dinaintea locului de producere a undei de detonaţie. Ca urmare, mediul compact — care nu are o reţea întinsă de canale de aer capabile să asigure pătrunderea în straturile explozivului — va opune o rezistenţă mai mare propagării detonaţiei. Această ipoteză poate explica şi fenomenele care au loc în cazul compactizării încărcăturii, atît la explozivii pulverulenţi cît şi la cei pe bază de nitroglicerină. Datorită aglutinării sau învechirii — cînd propagarea detonaţiei de-a lungul încărcăturii este îngreunată, iar stabilitatea ei este deranjată de micşorarea bruscă a numărului de incluziuni de aer dintre particulele substanţei — au loc rateuri sau explozii incomplete.

Bazîndu-se pe faptul că prin mărirea densităţii explozivilor se poate obţine o concentrare mai mare de energie specifică pe unitatea de volum, cercetători sovietici — printre care V. A. Assanov, B. D. Rossi [2] şi alţii — au efectuat o serie de încercări asupra amonitelor, care au dovedit deplina posibilitate a măririi prin presare a puterii şi brizanţei acestora.

Acţiunea brizantă se foloseşte la caracterizarea explozivilor, fiind exprimată prin relaţia dintre forţa explozivă, greutatea specifică a explozivului şi viteza de detonaţie. După părerea lui A. F. Beliaev [10], acţiunea brizantă se manifestă în etapa de dilatare a produselor de explozie — şi, în funcţie de viteza detonaţiei, ea se produce mai mult sau mai puţin brusc. Pe baza acestor considerente, cercetătorii sovietici au realizat presarea unor sortimente de explozivi industriali pe bază de azotat de amoniu care au dat rezultate corespunzătoare şi în practică.

Partea experimentală

Încercările au fost efectuate cu scopul de a determina dependenţa brizanţei de densitate la explozivii industriali pe bază de azotat de amoniu.

Tabela 1

Caracteristica	Limitele admise
Compoziţia chimică, %:	
— azotat de amoniu	82,4
— T.N.T.	13,6
— făină de lemn	3,0
— praf de cărbune	1,0
Greutatea specifică aparentă, kg/l, minimum	0,700
Umiditate, %, maximum	2,0
Capacitatea de lucru în bomba de Pb (proba Trauzl), ml, minimum	310
Brizanţa (proba Hess)	
— turtirea ambilor cilindri, mm, minimum	12
— turtirea cilindrului inferior, mm, minimum	3

1. A fost folosit explozivul industrial nitramonit după STAS 4115-53, cu caracteristicile fizico-chimice mai importante cuprinse în tabela 1.

2. Diferitele densităţi ale nitramonitului au fost obţinute prin presare la o presă hidraulică cu piston, în matriţă construită special în acest scop ; a fost obţinut calupul prescris de STAS 4115-53 pentru determinarea brizanţei (proba Hess) (fig. 1) ; lungimea calupului *l* a fost determinată conform diagramei din figura 2.

Înainte de presare au fost stabilite densităţile care trebuiau obţinute prin presare; lungimea necesară a fost obţinută folosind presiunea corespunzătoare şi utilizînd limitatoare, care au oprit pistonul presei la înălţimea dorită. Presiunea a fost menţinută 15—20 s. Întocmirea diagramei a simplificat mult obţinerea calupurilor cu densităţile dorite ; la verificarea prin măsurători directe, calupurile au avut densităţi foarte puţin diferite de cele prevăzute de diagramă.

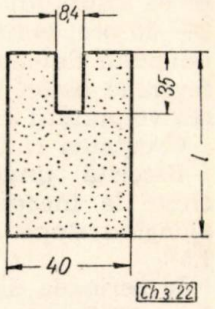


Fig. 1. Schema corpurilor presate folosite la proba iniţială Hess.

În calculele pentru stabilirea diagramei din figura 2 au intrat şi greutatea calupului (100 g) şi greutatea specifică aparentă (0,700).

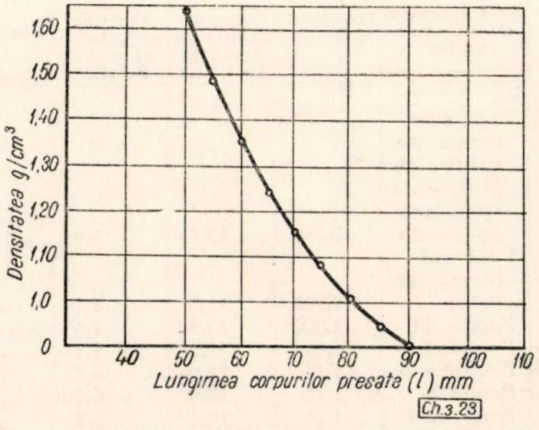


Fig. 2. Calculul teoretic al lungimii (*l*) calupului funcţie de densitatea dorită.

3. După presare, calupurile au fost împărţite în două categorii. O parte dintre ele au fost parafinate, iar celelalte au fost lăsate ca atare în mediul ambiant. După 48 ore de la presare toate cartuşele au fost supuse probei de brizanţă. Cartuşele neparafinate au fost supuse unei periodice verificări a volumului şi greutăţii, calculîndu-se şi densitatea lor. Aşa cum era de aşteptat, s-a constatat o variaţie a acestor parametri, cauzată de higroscopicitatea [11] şi transformările cristalografice [12] ale azotatului de amoniu.

Volumul calupurilor variază astfel :

— La corpurile cu densitatea ~ 1,52—1,25 se constată o creştere apreciabilă a volumului în primele 4—5 ore (înălţimea calupului creşte cu ~ 1,5—2,5 mm). După 24—30 ore, volumul creşte mai lent (înălţimea calupului se măreşte cu ~ 0,2—0,6 mm). După 46—50 ore, volumul arată o creştere foarte lentă sau devine constant (înălţimea calupului se măreşte cu ~ 0,0—0,2 mm).

— La calupurile cu densitatea ~ 1,25—1,0 volumul creşte numai în primele 2 ore (înălţimea calupului creşte cu ~ 0,5—1 mm). După 24—30 ore, volumul se micşorează şi înălţimea calupului devine cu ~ 0,5—1,0 mm mai mică, revenind astfel la volumul iniţial. Apoi scăderea volumului continuă, foarte lent.

Greutatea calupurilor variază astfel :

Datorită umidităţii atmosferice, greutatea creşte la început în 5—6 ore cu 0,3—0,7%, ajungînd după 30 ore la o creştere de 1,0—1,5%.

În perioada depozitării, temperatura a variat între 16°C ziua şi 4°C noaptea, iar umiditatea relativă a aerului între 60—65%.

4. Determinarea brizanţei a fost efectuată prin proba Hess, conform STAS 4115-53 ; ca mijloace de explodare au fost folosite capsa nr. 8 (cu fulminat de mercur) şi fitilul dublu ordinar (Bickford). Din rezultatele tehnice obţinute (tabela 2) a fost trasată diagrama din

Tabela 2

Nr. crt.	Simbol pentru identificarea probei	Densitatea calupului	Brizanţa, mm		Observaţii
			Turtirea ambilor cilindri de Pb (I+II)	Turtirea cilindrului inferior de Pb (I)	
1	Praf sub formă de calup, cu greutatea specifică aparentă	0,710	13,1	3,5	Corp nepresat
2	Praf sub formă de calup	0,900	15,8	4,1	„
3	Proba 11	1,000	15,9	4,8	Corp presat
4	Proba 7	1,06	16,2	4,1	„
5	Proba 6 A	1,11	17,6	4,1	„
6	Proba 6	1,13	17,9	5,0	„
7	Proba 6 P	1,15	19,2	5,2	„
8	Proba 1 A	1,17	17,4	4,7	„
9	Proba 2 P	1,27	16,2	3,8	„
10	Proba 3 P	1,32	8,1	3,0	„
11	Proba 12	1,48	3,3	1,2	„
12	Proba 13	1,52	3,0	1,2	„

figura 3, care ilustrează curba brizanţei explozivului industrial nitramonit în funcţie de densitate.

Din analiza acestei diagrame reies următoarele :

— brizanţa corpurilor presate creşte odată cu densitatea acestora pînă la realizarea brizanţei optime, la o anumită densitate ; după aceea, mărirea densităţii duce la scăderea bruscă a brizanţei ;

— curba *II*, care arată turtirea ambilor cilindri, este în creştere progresivă, pînă la o brizanţă maximă în funcţie de densitate ; după aceasta urmează o descreştere a brizanţei, care la o anumită densitate devine bruscă :

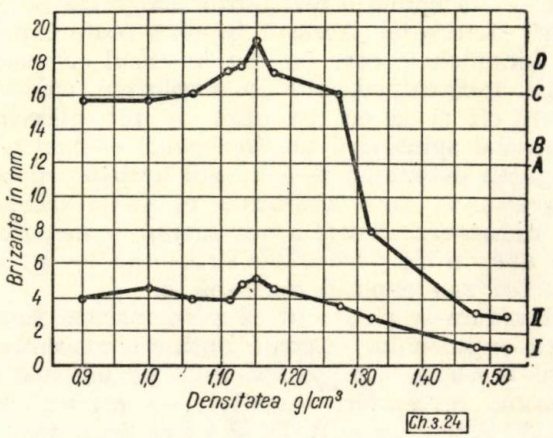


Fig. 3. Curba brizanţei explozivului industrial nitramonit, funcţie de densitate :

A – brizanţa minimă a nitramonitului, mm ;
B – brizanţa obţinută cu nitramonitul (folosit la presare) în stare pulverulentă, mm ;
C – brizanţa minimă a astralitei (4% nitroglicerină), mm ;
D – brizanţa minimă a dinamitei II (30% nitroglicerină), mm;
I – curba brizanţei la turtirea cilindrului inferior ;
II – curba brizanţei la turtirea ambilor cilindri.

— curba *I* arată turtirea cilindrului inferior. Ea reprezintă în linii mari aceeaşi variaţie. Anomalia care se observă în prima parte a curbei poate fi considerată ca fiind cauzată de comportarea nesatisfăcătoare a cilindrului de Pb ;

— intervalul optim de densitate pentru obţinerea brizanţelor maxime este 1,06—1,27 sau, mai restrîns, 1,11—1,17 ;

— brizanţa maximă obţinută la corpuri presate — 19,2 mm, faţă de praful de nitramonit 13,1 mm — reprezintă o creştere de 46%. Această valoare poate situa amonitele presate la nivelul anumitor explozivi industriali pe bază de nitroglicerină ;

— presarea calupurilor din explozivi pulverulenţi pe bază de azotat de amoniu nu reprezintă o dificultate ;

— higroscopicitatea azotatului de amoniu prezintă un important inconvenient în depozitarea calupurilor presate ;

— sub densitatea 1,15, calupurile nu au suficientă stabilitate mecanică, sfărîmîndu-se relativ uşor.

Concluzii

Încercările efectuate au dovedit dependenţa brizanţei de densitate în cazul explozivilor industriali de tipul amoniţilor ; în cazul nitramonitului a fost stabilită curba brizanţei în funcţie de densitate.

Posibilitatea presării amonitelor a fost confirmată şi au fost determinate limitele optime ale densităţii de presare a nitramonitului. Prin

presare, respectiv prin mărirea densităţii nitramonitului, volumul ocupat de aceeaşi cantitate de exploziv se micşorează cu ~ 25—30%; energia concentrată în unitatea de volum creşte cu acelaşi procent.

Problema explozivilor industriali pe bază de azotat de amoniu merită a fi studiată în continuare, dîndu-se o atenţie deosebită reducerii higroscopicităţii azotatului de amoniu şi realizării densităţii capabile să asigure suficienta stabilitate mecanică a calupurilor presate.

BIBLIOGRAFIE

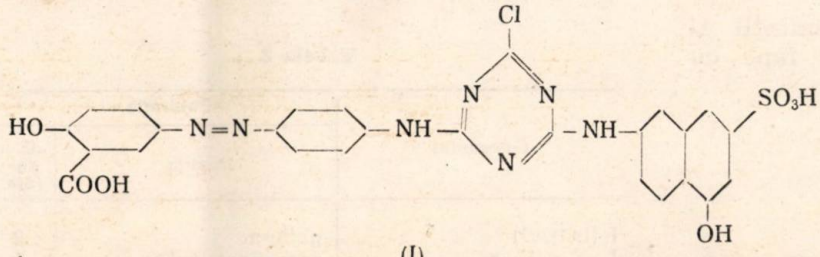
1. Kast H., Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig, 1921.
2. Assanov V., Rossi B. D., Gazele toxice la lucrul cu explozivi în lucrările miniere subterane, Moscova 1952. Traducere I.D.T., Bucureşti.
3. Assanov V. A., Basov D. L. şi colab., Lucrări de explodare în minele metalifere, Moscova 1950. Traducere Edit. Tehnică, 1953.
4. Farnam H. E., Progrese în folosirea azotatului de amoniu ca exploziv. Canadian Mining Journal, nr. 12, 1958, p. 58—61. Traducere Centr. Document. M.I.P.C. Noutăţi în Petrol şi Chimie, aprilie 1959.
5. Riley G. G., Westwater R., Amestecuri de azotat de amoniu şi produse petrolifere folosite ca exploziv. Mine and Quarry Engineering, 1959, p. 211—217. Traducere Centr. Document. M.I.P.C. Noutăţi în Petrol şi Chimie, iunie 1959.
6. Hoberstorfer G., Azotat de amoniu folosit la puşcările subterane. Canadian Mining Journal, nr. 10, 1959, p. 96—101. Traducere Centr. Document. M.I.P.C. Noutăţi în Petrol şi Chimie, decembrie 1959.
7. Escales R., Ammonsalpetersprengstoffe, Leipzig, 1909.
8. Scherrick J. L., Zeitschrift für das gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen, 1924, p. 158. Army Ordnonce, vol. *IV*, 1924, nr. mai—iunie.
9. Russel M. Cook, Zeitschrift für das gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen, 1925, p. 26-28.
10. * * *, Manualul inginerului de mine, vol. *III*, capitolul XVIII, Edit. Tehnică, 1952.
11. Dobovitki A. M., Kilman I. I., Tehnologia azotatului de amoniu, Moscova 1948. Traducere I.D.T. 1952.
12. Budnikov M. A., Levkovici N. A., şi colab., Explozivi şi pulberi, Moscova 1958. Traducere I.D.T., 1958.

O CONTRIBUŢIE LA APLICAREA PE BUMBAC A COLORANŢILOR REACTIVI, PRIN DEVELOPAREA CU AMINE AROMATICE DIAZOTATE A COLORAŢIILOR

I. Reichel şi A. Demian

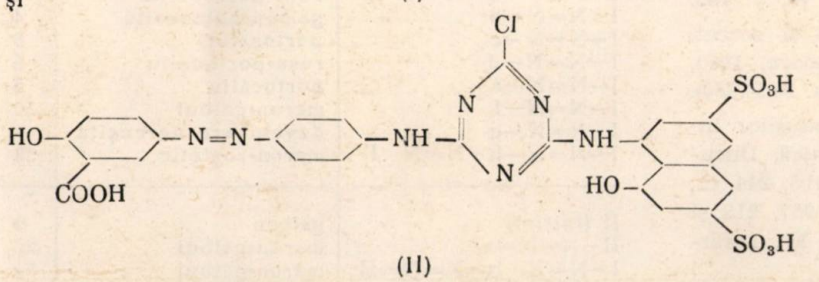
Acordarea unui brevet [1] cu privire la posibilitatea vopsirii bumbacului prin developarea cu amine aromatice diazotate a unor coloraţii obţinute prin aplicarea coloranţilor reactivi a determinat ca — în cursul unei lucrări recente [2] — autorii să obţină — folosind o cale tinctorială principial asemănătoare dar alte componente preparative — rezultate interesante.

Prin condensarea obişnuită a clorurii de cianuril [3], întîi cu acidul 4-aminofenilazosalicilic, apoi cu acidul I sau cu acidul H au fost preparaţi coloranţii reactivi (I) şi (II):



(I)

şi



(II)

Coloranţii au fost izolaţi din amestec prin salifiere. Puritatea colorantului a fost verificată prin aplicarea variantelor cromatografice pe hîrtie [4].

Coloranţii (I) şi (II) au fost aplicaţi pe bumbac, prin metoda vopsirii reactive, dintr-o flotă 1 : 20, cu adaos de 5% sare, prin încălzire treptată la 60°C — această temperatură fiind apoi menţinută timp de încă 30 min. Coloraţiile de intensitate 1% au fost fixate, în continuare, prin încălzire cu soluţie diluată de fosfat trisodic (2 g Na_3PO_4/l), la temperatura de 80°C, timp de 30 min.

Developarea coloraţiilor obţinute s-a făcut prin cuplare cu soluţiile — de obicei slab carbonat-alcaline — ale unor amine aromatice diazotate (tabela 1). Durata necesară nu a depăşit 5—10 min. După săpunirea fierbinte a coloraţiilor developate cu o soluţie diluată de detergent (dodecilbenzensulfonat) timp de 30 min, fixarea chimică a coloraţiilor pe bumbac a fost verificată prin fierbere cu piridină timp de două ore.

Nuanţele obţinute sînt redate în tabela 2. Developarea coloraţiei cu sarea variaminică B (g) nu a dat rezultate satisfăcătoare, nici din flote cu conţinut de

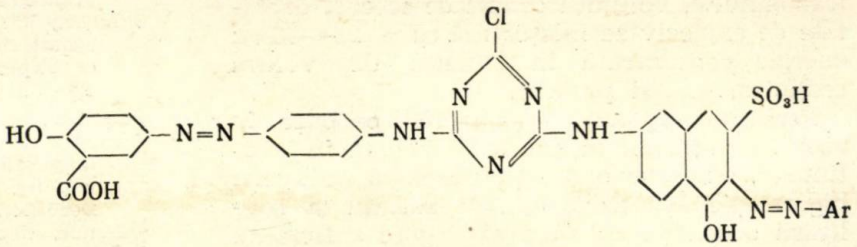
bicarbonat alcalin şi nici cu adaos de piridină. Culoarea galbenă iniţială nu a putut fi acoperită nici după 24 ore de reacţie, nuanţa devenind cel mult brună cenuşie (C.I. nr. 43), care nu a fost în concordanţă cu nuanţa tinctorială albastră a colorantului corespunzător preparat în substanţă.

Colorantul (I—N=N—g) a fost preparat în substanţă prin cuplarea produsului iniţial (I) cu sarea variaminică B (g), în mediu carbonat-alcalin — sau, mai bine, în mediu apos piridinic (20%), la temperatura de 35—40°C, timp de 24 ore. După filtrare, din preparatul brut au fost extrase la soxlet impurităţi colorate cu acetat de etil şi cu soluţie caustică foarte diluată (1% NaOH), la rece. Colorantul s-a prezentat sub formă de pulbere albastră-neagră; randamentul a fost de 67% faţă de cel teoretic.

Aplicarea acestui colorant pe bumbac după metoda vopsirii reactive a dus la o coloraţie cenuşie-albastră (C.I. nr. 45) cu oarecare strălucire.

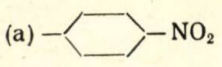
Importanţa metodei de developare a coloraţiilor reactive pe fibră constă mai ales în faptul că permite realizarea unei game incomparabil mai mari de nuanţe, cu un număr relativ restrîns de coloranţi reactivi iniţiali. Posibilităţile indicate în brevetul amintit şi completările aduse ilustrează acest fapt cu exemple practice.

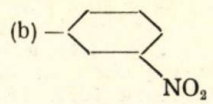
Tabela 1

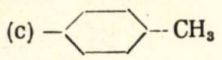


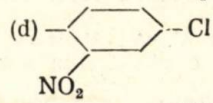
(I = N = N – Ar)

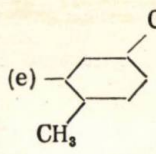
Ar =

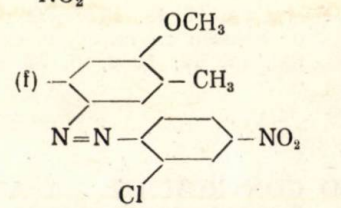


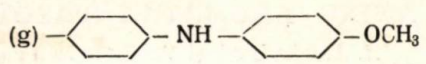


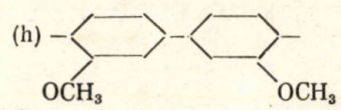


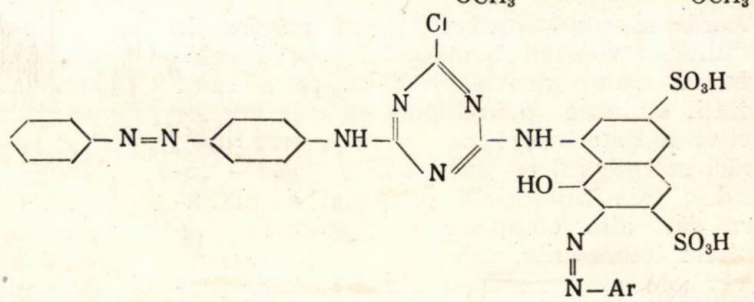












(II —N=N—Ar)

Ar=(a) şi (h)

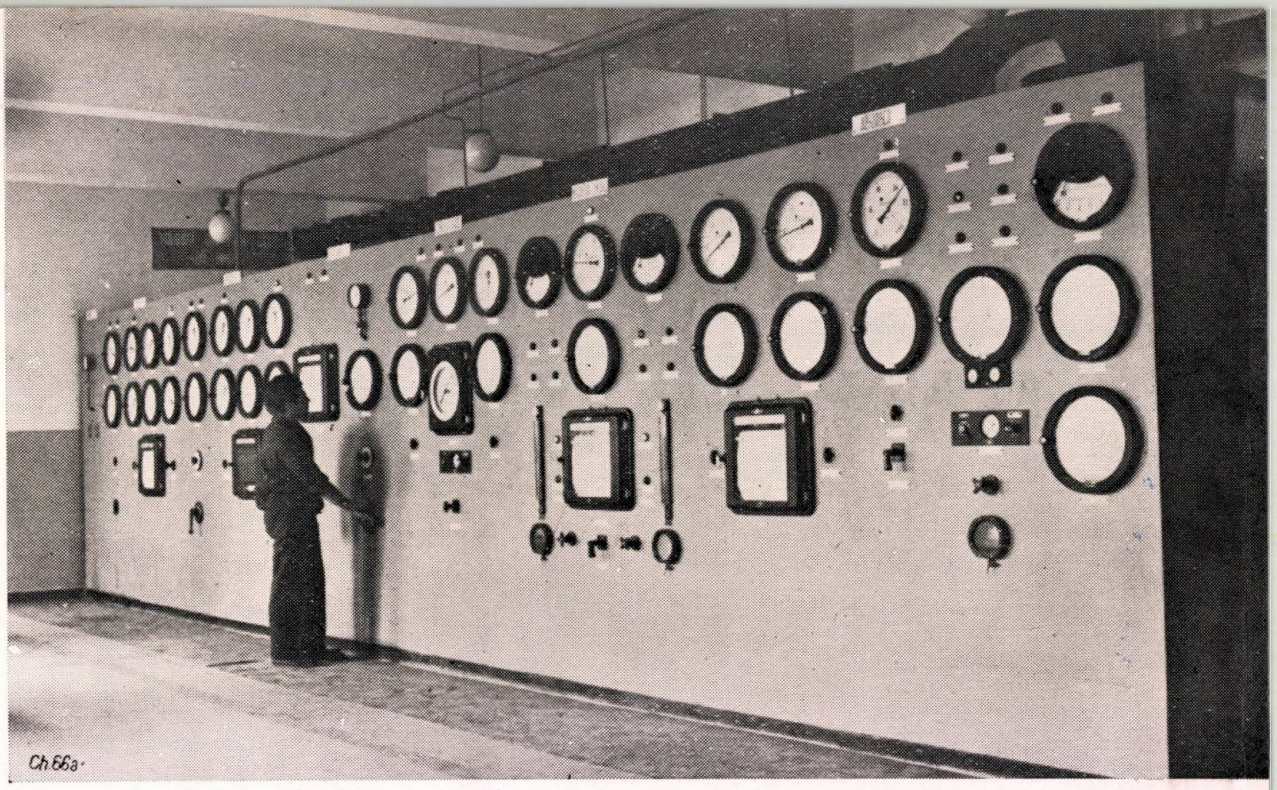
Tabela 2

Colorantul	Coloraţia	
	Nuanţa	„C. I. nuanţa"
I (iniţial)	galben	2
I—N=N—a	roşu-portocaliu	6
I—N=N—b	galben-portocaliu	4
I—N=N—c	portocaliu	5
I—N=N—d	roşu-portocaliu	6
I—N=N—e	portocaliu	5
I—N=N—f	maron-gălbui	30
I—N=N—g	developare nereuşită	—
I—N=N—h—N=N—I	maron-roşietic	32
II (iniţial)	galben	2
II—N=N—a	maron-gălbui	22
I—N=N—h—N=N—II	maron-gălbui	31

BIBLIOGRAFIE

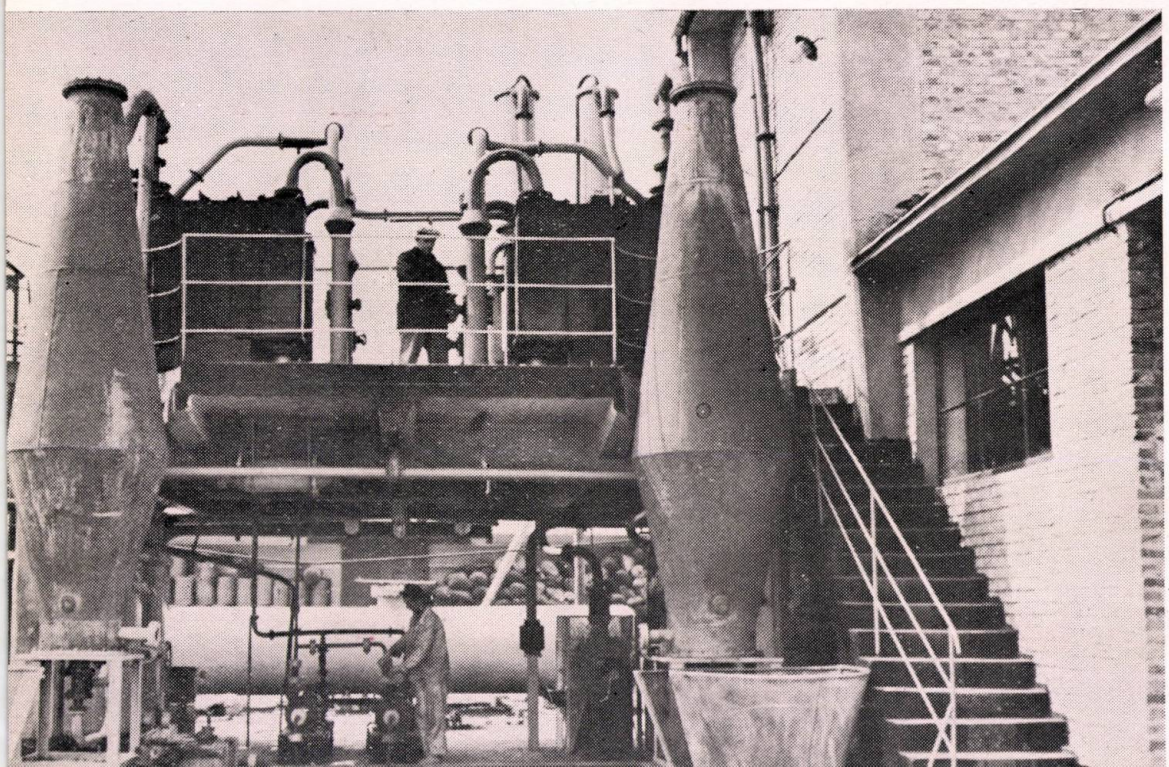
1. Brev. brit. nr. 825, 771, J.S.B.C., 1960, 76, p. 195.
2. Reichel J. şi Demian A., Studii şi cercet. chim., Academia R.P.R., Baza Timişoara, 1960, VII, nr. 1—2, p. 101 (comunicată la 20.I.1960).
3. Vorojţov N. N., Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranţilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1954, 516; Brev. francez nr. 1, 108, 244, C., 1957, 573; nr. 1, 116, 490, Teintex, 1957, 213 şi nr. 799, 221, C., 1937, I., 1026. Matter M., Disertaţie, Zürich, 1936, 50.

Uzina
de sodă
Govora



Uzinele de sodă Govora. Tabloul de comandă şi reglare automată a întregului proces tehnologic.

Uzinele chimice Turda. Secţia de acid clorhidric.



PROBLEME ŞI ORIENTĂRI ACTUALE ÎN PROTECŢIA CHIMICĂ A PLANTELOR

Ing. C. Popa

Chimia, cheia progresului continuu în agricultură.
JUSTUS v. LIEBIG, 1842

Ultimii douăzeci de ani reprezintă o perioadă în care protecţia chimică a plantelor a înregistrat un progres calitativ şi cantitativ a cărui importanţă şi complexitate începe să devină din ce în ce mai clară.

Lupta omului împotriva dăunătorilor culturilor agricole nu este de dată recentă ; ea a început odată cu apariţia agriculturii. Prin agricultură, aşa zisul „echilibru al naturii" a fost deranjat ; milioane de plante aparţinînd aceleiaşi specii au început să fie cultivate pe suprafeţe relativ restrînse, datorită calităţilor lor nutritive, calităţi pe care omul a reuşit să le cunoască şi să le folosească. Astfel a început agricultura, dar tot astfel dăunătorii au căpătat o ţintă mult mai precisă, mai uşor de atacat, unde găsesc hrana de care au nevoie.

Culturile agricole au devenit în felul acesta un cîmp de luptă, unde hrana omului este ameninţată în permanenţă de o serie de dăunători : boli criptogamice, insecte, buruieni, rozătoare, ş.a. Pînă acum 15—20 ani se putea spune fără a exagera că „mîncăm ceea ce ne lasă dăunătorii".

Pagubele produse de dăunători sînt extrem de ridicate. În prezent, se apreciază că aproximativ o treime din producţia agricolă mondială se pierde ca urmare a acţiunii dăunătorilor — acţiune care continuă şi după recoltare, în timpul transportului şi al depozitării. În S.U.A., de exemplu, acţiunea însumată a diferiţilor dăunători agricoli se concretizează în pagube evaluate la 13 miliarde de dolari anual.

Pentru combaterea dăunătorilor agricoli pot fi folosite următoarele căi : aplicarea metodelor agrotehnice ; cultivarea plantelor rezistente ; combaterea biologică ; combaterea cu ajutorul metodelor fizice şi mecanice ; combaterea chimică.

Toate aceste căi au importanţa lor, de care trebuie să se ţină seama în acţiunea de combatere a dăunătorilor.

Dintre căile de luptă folosite împotriva dăunătorilor culturilor agricole, metoda chimică poate fi considerată cea mai recentă, deşi utilizarea unor extracte vegetale în combaterea insectelor este cunoscută încă din antichitate. Cu toate acestea, pînă acum douăzeci de ani, agricultura nu a dispus de substanţe chimice cu mare eficacitate care să permită aplicarea tratamentelor contra dăunătorilor pe scară largă.

Substanţele anorganice, utilizate începînd din a doua jumătate a secolului al XIX-lea împotriva dăunătorilor agricoli, au avut în general o aplicare limitată, datorită unor însuşiri nedorite (toxicitate ridicată faţă de om şi animale folositoare, fitotoxicitate, ş.a.)

În anul 1939 are loc evenimentul cel mai important din „istoria" protecţiei chimice a plantelor ; este descoperită acţiunea insecticidă a diclordifenil-triclormetil-metanului (Lauger, Martin, Müller şi colab.) substanţă cunoscută apoi sub numele de DDT. Uimitoarele însuşiri ale acestui nou insecticid, nemaiîntîlnite pînă atunci la alt produs — spectrul larg de acţiune şi remanenţa excepţională — au atras repede atenţia specialiştilor. În scurt timp, DDT-ul a ajuns insecticidul cel mai utilizat, în agricultură ca şi în igienă ; pe plan mondial, producţia lui înregistrează o creştere continuă, depăşind în prezent 100 000 t/an.

Consecinţa cea mai importantă a descoperirii acţiunii insecticide a DDT-ului a fost impulsul dat cercetărilor în vederea sintetizării de noi substanţe organice destinate protecţiei chimice a plantelor. Aceste cercetări s-au dovedit a fi extrem de fecunde, în ciuda caracterului lor empiric ; o serie de noi substanţe, cu însuşiri dintre cele mai preţioase, se alătură, după cîţiva ani, DDT-ului, îmbogăţind „arsenalul" substanţelor destinate combaterii chimice a dăunătorilor agricoli (substanţe fitofarmaceutice). Astfel, apar insecticidele organofosforice, insecticidele dienice, ierbicidele selective şi stimulatorii de creştere, fungicidele organice şi raticidele anticoagulante. Însuşirile extrem de preţioase ale acestor substanţe au avut drept consecinţă utilizarea lor pe scară tot mai largă.

O altă consecinţă importantă a progresului înregistrat în sintetizarea şi utilizarea noilor produse fitofarmaceutice a fost dezvoltarea rapidă a cercetării mecanismului lor de acţiune. Au fost astfel clarificate o serie de procese fiziologice şi biochimice care au loc în plante, insecte şi animale cu sînge cald, a căror cunoaştere a avut o mare importanţă în cercetările ulterioare întreprinse în vederea sintetizării de noi substanţe fitofarmaceutice. Ca rezultat al acestor progrese, agricultura a căpătat mijloacele necesare pentru a interveni rapid şi eficient în combaterea nenumăraţilor dăunători care asaltează culturile.

Desigur că utilizarea substanţelor fitofarmaceutice nu înlătură metodele agrotehnice (asolamente, semănarea soiurilor mai puţin sensibile sau chiar rezistente, lucrarea solului ş.a.) care păstrează în continuare rolul principal în combaterea dăunătorilor. Experienţa ultimilor douăzeci de ani a arătat că justa îmbinare a metodelor agrotehnice cu metoda chimică şi cu cea biologică este factorul esenţial în combaterea cu succes a dăunătorilor agricoli. Totuşi, în prezent, în majoritatea cazurilor, metodele chimice sînt cele mai eficace şi, deseori, unice ; în ultimele două decenii rolul lor a crescut continuu în complexul global al măsurilor agrotehnice [1].

Utilizarea substanţelor fitofarmaceutice duce, în ultimă instanţă, la recolte superioare din punct de vedere cantitativ şi calitativ şi permite, în unele cazuri, scăderea însemnată a manoperei (de exemplu în cazul plivitului chimic) ; ea contribuie, mai mult ca oricare alţi factori, la reducerea preţului de cost al producţiei agricole. Substanţele fitofarmaceutice, alături de îngrăşămintele minerale, constituie unul din principalele argumente care infirmă „teoria" lui Malthus. În prezent se poate afirma că agricultura modernă nu mai poate fi concepută fără utilizarea substanţelor chimice pentru protecţia plantelor.

Probleme şi orientări actuale

Imediat după descoperirea acţiunii insecticide a DDT-ului, unii specialişti au crezut că a fost găsit insecticidul ideal, „universal", şi că problema combaterii insectelor dăunătoare se apropie de o rezolvare definitivă. Dar anii următori au arătat că aceste speranţe nu au fost întemeiate decît parţial, şi că în lupta permanentă dintre om şi dăunător nu mai poate fi vorba de nici un răgaz.

Folosirea tot mai intensă a substanţelor fitofarmaceutice a ridicat în numai cîţiva ani o serie de probleme, dintre care unele neaşteptate. Tocmai aceste probleme au determinat şi determină orientările actuale în protecţia chimică a plantelor.

În cele ce urmează se vor examina aspectele mai importante ale acestor probleme şi orientări.

1. *Rezistenţa dăunătorilor la acţiunea substanţelor fitofarmaceutice.* După numai cîţiva ani de utilizare a DDT-ului, s-a înregistrat un fenomen, neaşteptat pentru unii, dar care nu a surprins pe biologi ; în anii 1945—1946 în Norvegia, Danemarca, Italia, apar primele muşte de casă rezistente faţă de DDT. În anii următori apariţia muştelor rezistente se observă şi în alte ţări, mari consumatoare de DDT. În acelaşi timp, unele insecte, dăunătoare pentru culturile agricole, combătute cu succes cu DDT, încep să manifeste o rezistenţă din ce în ce mai mare, ajungîndu-se uneori la ineficacitatea completă a insecticidului.

Tabloul a devenit şi mai îngrijorător cînd s-a semnalat apariţia insectelor rezistente faţă de insecticidele organofosforice, faţă de insecticidele dienice şi, recent, chiar faţă de piretrină, despre care se credea că nu poate conferi rezistenţă.

Problema s-a complicat în continuare, în urma apariţiei fenomenului de rezistenţă polivalentă ; astfel, o insectă rezistentă la acţiunea DDT-ului manifestă o rezistenţă asemănătoare ca intensitate şi faţă de alte insecticide organice clorurate — HCH, Clordan, Heptaclor, Aldrin, ş.a. — deşi nu a fost niciodată în contact cu acestea din urmă. În afară de aceasta, s-a constatat că insectele rezistente faţă de insecticidele clorurate dobîndesc mult mai uşor rezistenţă faţă de insecticidele organofosforice.

Fenomenul rezistenţei a fost observat şi la rozătoare ; este bine cunoscut faptul că şobolanii devin rezistenţi faţă de raticidul ANTU (alfa-naftiltiouree) după consumarea de doze subletale. (Din această cauză, acest raticid se utilizează actualmente doar ca raticid de şoc şi la intervale mari de timp).

Se cunosc cazuri de dobîndire a rezistenţei faţă de substanţe chimice şi de către ciuperci ; astfel, s-a constatat rezistenţa faţă de arsen a ciupercii Aspergillus niger [2].

În ceea ce priveşte buruienile, pînă acum nu s-au semnalat cazuri de rezistenţă dobîndită la acţiunea ierbicidelor.

Apariţia fenomenului de rezistenţă a insectelor faţă de insecticide constituie una dintre cele mai serioase probleme ale combaterii chimice a dăunătorilor, ilustrînd cît se poate de plastic caracterul dinamic al acesteia. Concluzia care se desprinde este că în lupta omului cu insectele dăunătoare nu poate fi vorba de un „armistiţiu" ; datorită uimitoarei sale capacităţi de adaptare, dăunătorul trebuie combătut cu un arsenal variat şi — lucru extrem de important — pregătit din timp.

Nu se vor discuta aici factorii care au determinat apariţia rezistenţei, şi nici diferitele ipoteze propuse pentru explicarea mecanismului biochimic al acestui fenomen. Se vor arăta metodele preconizate pentru a face faţă acestei probleme.

O primă soluţie, simplă în aparenţă, este mărirea dozei de insecticid. Această soluţie nu rezolvă de obicei problema, deoarece insectele devin rezistente, într-un timp destul de scurt, şi la doze mărite ; în afară de aceasta, procedeul este costisitor şi poate prezenta dezavantaje din punct de vedere al fitotoxicităţii şi al reziduurilor toxice rămase pe plantele tratate.

O a doua soluţie — rotaţia insecticidelor — se aplică în prezent cu rezultate bune. Astfel, în cazul rezistenţei faţă de insecticidele or-

ganice clorurate, se aplică insecticide organofosforice, bineînțeles acolo unde o serie de alte condiții permit acest lucru.

Rotația insecticidelor presupune existența unui sortiment variat de insecticide, care, avînd în vedere fenomenul rezistenței polivalente, trebuie să aparțină unor clase diferite din punct de vedere al structurii chimice. Acest sortiment trebuie studiat și pregătit din timp, pentru a se putea face față fenomenului de rezistență, care se poate instala pe neașteptate.

Pe lîngă soluțiile amintite, există și posibilitatea defavorizării apariției rezistenței insectelor, prin efectuarea corectă a tratamentelor și prin diferențierea acestora în funcție de dăunător, de insecticidul aplicat, de climă, și de alți factori *.

Tratamentele inutile sau supradozate, pe lîngă risipa ce o constituie, favorizează apariția rezistenței; reiese de aici importanța prognozei atacurilor de dăunători și a avertizării tratamentelor.

Un deosebit interes prezintă desigur și cunoașterea felului în care apare rezistența dăunătorilor față de substanțele fitofarmaceutice, a mecanismului ei. În această direcție s-au obținut pînă acum rezultate importante și se poate presupune că elucidarea acestor probleme va furniza elemente noi, utile în lupta împotriva dăunătorilor agricoli.

În legătură cu aceasta, sînt interesante încercările care se efectuează în prezent pentru obținerea unor entomofagi (insecte utile, care se hrănesc cu insecte dăunătoare) rezistenți la acțiunea insecticidelor organice și de a îmbina astfel combaterea chimică cu cea biologică [2].

De asemenea, este urmărită cu atenție experimentarea insecticidelor microbiene și a celor desicante, despre care se presupune că nu vor provoca apariția rezistenței datorită modului lor de acțiune.

Cu toate că pînă acum rezistența insectelor față de insecticide nu a avut — pe plan mondial — consecințe economice grave, această problemă este în centrul atenției specialiștilor. Nu trebuie să se uite că procesul apariției rezistenței este în curs de desfășurare, și că sînt posibile evoluții neașteptate, rapide, care vor cere o rezolvare imediată.

2. *Selectivitatea și specificitatea substanțelor fitofarmaceutice.* O altă deficiență a DDT-ului, observată după cîțiva ani de utilizare intensă, este aceea că, pe lîngă insectele dăunătoare, sînt uciși și unii dușmani naturali ai acestora, așa numitele insecte folositoare. Alte insecte, dăunătoare prin acțiunea lor, nu reprezintă în mod obișnuit un pericol pentru agricultură, deoarece dușmanii lor naturali le limitează înmulțirea. Dacă acești dușmani naturali sînt eliminați prin acțiunea unui insecticid, dăunătorul respectiv se înmulțește exagerat, devenind un pericol pentru culturi.

Asemenea fenomene supărătoare au fost observate mai întîi la DDT, apoi la alte insecticide, și au atras atenția asupra unei importante proprietăți pe care trebuie să o posede substanțele fitofarmaceutice, și anume selectivitatea.

Se știe că unul din principalele inconveniente ale insecticidelor utilizate înainte de anul 1940 a fost tocmai lipsa selectivității; un insecticid neselectiv, aplicat împotriva unei anumite insecte dăunătoare, va elimina adesea factorii biotici care țineau „în frîu" alți dăunători, puțin sensibili sau deloc la acțiunea insecticidului respectiv. Rezultatul este că uneori, luptînd împotriva unui dăunător, se favorizează apariția altora, de multe ori mai primejdioși. Astfel, în pomicultură, utilizarea DDT-ului duce la dispariția dușmanilor naturali ai acarienilor, care, nefiind sensibili la acțiunea DDT-ului, se înmulțesc peste măsură, provocînd pagube mari.

Prin aplicarea unei substanțe fitofarmaceutice, fie ea fungicid, insecticid sau ierbicid, într-un anumit loc, în mod inevitabil vor fi influențați o serie de factori biotici. A devenit clar că aceste influențe trebuie cunoscute foarte bine înainte de aplicarea substanței fitofarmaceutice, pentru a se putea prevedea cu un grad mare de precizie consecințele ulterioare. Este de asemenea evidentă astăzi posibilitatea și necesitatea utilizării complimentare a metodelor chimice și biologice de protecția plantelor; ori, în sensul cel mai larg, metoda biologică înseamnă folosirea tuturor factorilor biotici dintr-o anumită zonă, în vederea menținerii numărului dăunătorilor sub nivelul la care pagubele produse pot avea o semnificație economică *.

Prin utilizarea de substanțe fitofarmaceutice cu acțiune selectivă se urmărește realizarea

*) Un exemplu de diferențiere a tratamentelor în funcție de insecticid și de climă este următorul: după variația acțiunii insecticide cu temperatura, deosebim insecticide cu coeficient de temperatură negativ (de exemplu DDT), la care activitatea crește cu scăderea temperaturii, și insecticide cu coeficient de temperatură pozitiv (de exemplu insecticidele organofosforice) a căror activitate crește odată cu temperatura. Deci, pentru a nu favoriza dezvoltarea rezistenței și în același timp pentru a obține efectul optim, în regiunile cu veri răcoroase se vor folosi insecticide cu coeficient de temperatură negativ, iar în regiunile cu climă caldă insecticide cu coeficient de temperatură pozitiv.

*) Scopul urmărit prin combaterea dăunătorilor este obținerea maximumului de producție și calitate a unei culturi, prin prevenirea pagubelor produse de diferiți dăunători. Dacă acest deziderat se poate realiza prin interferență în activitatea dăunătorului (prevenirea înmulțirii sau a invaziei), distrugerea lui în proporție de 100% nu este nici necesară, nici economică.

acestui deziderat: o acțiune cît mai intensă asupra dăunătorului ce trebuie combătut, combinată cu o acțiune cît mai redusă asupra altor factori biotici care se află în mediul respectiv.

Ca o consecință a selectivității apare noțiunea specificității; pentru a se obține o selectivitate cît mai mare, o substanță fitofarmaceutică va trebui să acționeze asupra unui singur dăunător, să fie deci specifică pentru acesta. În acest fel, influența produsului chimic asupra celorlalți factori biotici care coexistă cu dăunătorul va fi minimă.

Acum douăzeci de ani, la începutul folosirii DDT-ului, își făcuse drum concepția că se poate realiza un insecticid universal; faptele au arătat însă că această idee nu este realizabilă și, dimpotrivă, trebuie căutată o specificitate cît mai accentuată. Trebuie însă arătat că anumite considerente de ordin economic, asupra cărora nu se poate insista aici, pot limita uneori cerința specificității acțiunii substanțelor fitofarmaceutice.

Problema selectivității și specificității produselor chimice pentru protecția plantelor a fost abordată în diferite feluri. Printre acestea o mare importanță o au cercetările pentru stabilirea relațiilor între structura chimică și activitatea biologică.

Folosirea insecticidelor sistemice* are o mare importanță în efectuarea tratamentelor selective, deoarece insectele folositoare, ca și paraziții insectelor dăunătoare nu se hrănesc din planta tratată, și în consecință nu sînt expuse acțiunii insecticidului. Acest lucru este valabil pentru insecticide sistemice care nu au acțiune de contact sau de asfixie (de exemplu Schradan); insecticidele sistemice care posedă acțiune de contact și de asfixie nu pot asigura selectivitatea atunci cînd sînt aplicate pe frunze (de exemplu Demeton, Metil-Demeton). Totuși, și în acest caz, se poate obține efectul de selectivitate, și anume ele se utilizează pentru a conferi o selectivitate ecologică, prin tratarea semințelor sau a solului; în felul acesta insecticidul nu este disponibil pentru inamicii naturali ai insectelor dăunătoare.

Prin selectivitatea acțiunii lor, insecticidele sistemice găsesc o utilizare tot mai largă, mai ales pentru că ele permit asocierea metodelor chimice de protecție a plantelor cu cele biologice; insecticidul sistemic se aplică în doze care asigură o mortalitate a dăunătorilor de circa 80%, iar restul de 20% va fi controlat de către inamicii naturali protejați prin folosirea insecticidelor sistemice.

*) Insecticidele sistemice, după aplicare, pătrund în plantă prin frunză, tulpină și rădăcini și sînt transportate de sevă prin toate părțile ei, care devin astfel toxice pentru insectele care se hrănesc cu ea.

În unele cazuri, în care selectivitatea efectului toxic este esențială, utilizarea insecticidelor microbiene* în curs de experimentare este susceptibilă de a aduce o soluție. Pînă în prezent s-a constatat că insecticidele microbiene nu sînt toxice pentru paraziții insectelor dăunătoare (și nici pentru albine).

În plivitul chimic, folosirea ierbicidelor cu grad mare de selectivitate este de asemenea imperioasă. Se știe, de exemplu, că prin folosirea ierbicidului selectiv 2,4-D în culturile de grîu, unele buruieni (ovăzul sălbatic) insensibile la acțiunea ierbicidului, se înmulțesc peste măsură datorită dispariției buruienilor sensibile, care predomină. Acest fenomen a început să aibă de cîțiva ani o importanță practică, și se combate într-o oarecare măsură prin rotația ierbicidelor, care trebuie să aparțină unor clase deosebite ca structură chimică.

În ultimul timp s-au înregistrat progrese importante în sintetizarea și folosirea unor ierbicide cu selectivitate și specificitate pronunțată; astfel au apărut și se folosesc pe scară tot mai largă ierbicidele propionice și butirice care rezolvă problema combaterii anumitor buruieni insensibile la acțiunea ierbicidelor pe bază de acizi fenoxiacetici clorurați. Se află în experimentare două noi ierbicide carbamice (Carbyne, Avadex) cu actiune specifică împotriva ovăzului sălbatic, aflat în culturile cerealiere și care s-a înmulțit în mod primejdios în unele țări, ca urmare a tratamentelor intense cu derivații acizilor fenoxiacetici clorurați.

Progresele înregistrate în domeniul ierbicidelor, în clarificarea relațiilor dintre structura chimică și activitatea biologică, precum și a mecanismului de acțiune în interiorul plantei, îndreptățesc părerea că în curînd gama ierbicidelor se va îmbogăți cu noi substanțe cu selectivitate și specificitate sporită.

În sfîrșit, acțiunea selectivă a unei substanțe fitofarmaceutice poate fi determinată și de felul condiționării, precum și de modul de aplicare. Astfel, prin folosirea insecticidelor granulate sînt distruse numai insectele din sol; aplicarea ierbicidelor granulate permite de asemenea obținerea unei selectivități mai accentuate, datorită acțiunii lor radiculare. Dacă ierbicidului selectiv 2M-4Cl, utilizat cu succes în culturile de in, i se adaugă un muiant, acțiunea selectivă se diminuează, și este atacată însăși planta de cultură, datorită adezivității mărite a soluției ierbicide, care în mod normal nu aderă decît foarte puțin pe frunzele și tulpina inului.

*) Ideea utilizării microorganismelor patogene pentru combaterea insectelor dăunătoare a fost sugerată de Pasteur încă în anul 1874.

Problema selectivității și a specificității produselor fitofarmaceutice are o mare importanță practică, determinînd într-o măsură însemnată direcțiile de cercetare în sinteza, condiționarea și aplicarea substanțelor fitofarmaceutice.

3. *Toxicitatea față de om și animale folositoare.* Una dintre cele mai importante condiții pe care trebuie să le îndeplinească o substanță fitofarmaceutică este toxicitatea cît mai redusă față de om și animale folositoare. Această condiție, firească și simplă ca enunțare, prezintă o serie de aspecte contradictorii și constituie obiectul unor dispute aprinse.

Produsele fitofarmaceutice folosite în prezent nu satisfac condiția — ideală — a unei totale lipse de toxicitate față de om și animale folositoare. Se poate afirma că orice substanță toxică pentru dăunători este toxică și pentru om, însă în doze diferite și în funcție de modul de aplicare.

Acțiunea nocivă asupra omului a substanțelor folosite în protecția chimică a plantelor se poate manifesta în cursul fabricării, al condiționării, în timpul transportului, depozitării și aplicării, și chiar după aceea, datorită manipulării produselor tratate sau în urma consumării acestora. Același efect nedorit poate surveni la animalele folositoare, ca și la albine, al căror rol în polenizare este cunoscut.

Problema toxicității pentru om a produselor fitofarmaceutice trebuie considerată sub ambele ei aspecte: acută și cronică.

În ceea ce privește toxicitatea acută, se știe că în prezent se utilizează pe scară largă un număr destul de mare de substanțe fitofarmaceutice posedînd o toxicitate extrem de ridicată față de mamifere, inclusiv omul (Parathion, tetraetilpirofosfatul, dinitrofenolii, fungicidele organomercurice, ș.a.). În cazurile de intoxicare acută cu asemenea substanțe, consecințele pot fi grave dacă nu se iau la timp măsurile necesare. Trebuie să se arate însă că intoxicațiile acute se pot observa după scurt timp, tocmai datorită caracterului lor; prin urmare, pot fi tratate de obicei la timp. Marea majoritate a intoxicațiilor acute cu substanțe fitofarmaceutice sînt consecință a nerespectării instrucțiunilor de aplicare, a neglijenței sau neatenției. S-a observat că dacă se respectă întocmai instrucțiunile de folosire, intoxicațiile acute pot fi eliminate complet.

În cazul toxicității cronice, lucrurile se complică mult. O mare parte din substanțele fitofarmaceutice folosite astăzi (de exemplu DDT și HCH) au o mare stabilitate chimică în condițiile în care se aplică, însușire importantă de altfel din punct de vedere al acțiunii contra dăunătorului. Dar, în același timp, stabilitatea chimică face ca, în unele cazuri, cantități foarte mici să se găsească în produsele provenite din culturile tratate și destinate alimentației omului sau animalelor. Însușirile unor insecticide, denumite „penetrante" (DDT, HCH — în special izomerul γ — Aldrin, Parathion), de a pătrunde în planta tratată complică de asemenea problema reziduurilor, care de data aceasta se află nu numai la suprafața plantei, ci și în interiorul ei *. Trebuie prin urmare stabilit eventualul efect nociv pe care îl pot provoca aceste mici cantități de substanță chimică introduse zilnic în organism odată cu alimentele. Acest lucru se întîmplă în orice țară în care utilizarea produselor fitofarmaceutice este larg răspîndită.

În acest caz, toxicitatea acută nu mai poate constitui criteriul absolut de apreciere și intervine noțiunea toxicității cronice. Pentru aprecierea acesteia din urmă sînt necesare, în primul rînd, metode analitice extrem de sensibile, care să permită determinarea unor cantități extrem de mici de substanță. Aceste metode au fost elaborate și astăzi se poate determina un reziduu de 1 p.p.m. sau chiar mai mic. În al doilea rînd, sînt necesare experiențe toxicologice îndelungate care trebuie efectuate asupra tuturor produselor fitofarmaceutice. Rezultatele acestor experiențe sînt concretizate în așa numitele „toleranțe", legiferate în unele țări ca U.R.S.S., S.U.A., ș. a. și care arată cantitatea maximă de substanță fitofarmaceutică care poate fi admisă pe un produs alimentar provenit dintr-o cultură tratată. Pentru a ilustra severitatea acestor „toleranțe" este suficient să se arate că ele sînt cuprinse de obicei între 1—10 p.p.m. și uneori ajung la 0,1 p.p.m sau chiar la 0 p.p.m..

Problema toxicității pentru om și animale folositoare constituie criteriul cel mai important al utilizării noilor produse chimice destinate protecției chimice a plantelor; stabilirea „toleranțelor" este esențială pentru înlăturarea eventualelor consecințe nedorite ale folosirii substanțelor fitofarmaceutice. Toate acestea au dus la o importantă creștere — apreciată la circa 50% — a costului cercetărilor în vederea sintetizării de noi produse, creștere cauzată de experimentările toxicologice suplimentare precum și de elaborarea metodelor analitice necesare.

Răspunsul la problema toxicității este, desigur, obținerea unor substanțe toxice pentru

---

* Acest fenomen este diferit de acțiunea insecticidelor sistemice, care sînt translocate prin seva în toate părțile plantei, în cantități suficiente pentru a asigura acțiunea insecticidă. Insecticidele „penetrante" pătrund, mai mult sau mai puțin, în plantă, dar efectul insecticid rămîne localizat pe suprafața tratată.

dăunătorul care trebuie combătut, și în același timp cu o toxicitate cît mai redusă pentru om și animale folositoare. Pot fi îndeplinite aceste două condiții, aparent contradictorii? Răspunsul este afirmativ, și chimioterapia ne demonstrează aceasta, bineînțeles pe alt plan. Prin urmare, toxicitatea selectivă poate fi bazată pe specificitatea biochimică, astfel ca la doze comparabile (raportate la greutate vie) un produs chimic să fie toxic pentru dăunători și nevătămător pentru animale cu sînge cald. Deosebirile dintre mamifere și insecte arată că premizele unei acțiuni toxice selective există. Astfel, s-a constatat că la mamifere toxicitatea este mult mai mare dacă substanța chimică se administrează prin injectare, față de aplicarea pe piele (prin contact). În cazul insectelor, deosebirea este neînsemnată, datorită permeabilității mai mari a tegumentului lor.

Cercetările efectuate în ultimii ani au dus la obținerea unor substanțe fitofarmaceutice cu toxicitate redusă pentru om, dintre care se pot cita insecticidele organofosforice Malathion (Malatox, Carbofos) și Dipterex (Forotox, Clorofos) precum și insecticidul carbamic Sevin. Acesta din urmă are o acțiune asemănătoare cu a DDT-ului, însă este mai puțin toxic decît acesta pentru animalele cu sînge cald; se presupune că el va putea fi folosit în locul DDT-ului, acolo unde se impune cruțarea vînatului, de exemplu în silvicultură.

„Toleranțele" tot mai severe impuse reziduurilor de substanțe fitofarmaceutice pe plantele tratate au contribuit la reintroducerea insecticidelor vegetale (piretrina, rotenona) datorită toxicității lor neînsemnate față de om. Ele se folosesc în prezent în silozuri și ca insecticide casnice, deci în locuri unde lipsa totală a reziduurilor toxice este obligatorie.

Apariția insecticidelor microbiene și desicante constituie un răspuns ingenios la problema toxicității, inclusiv problema reziduurilor. Experimentarea acestor produse, încă în curs, va arăta în ce măsură vor fi îndreptățite perspectivele favorabile întrevăzute în prezent.

Toxicitatea pentru om — ca și pentru dăunători, de altfel — a unei substanțe fitofarmaceutice poate fi influențată și de condiționare. Astfel, aplicarea insecticidelor sub formă de pulbere de prăfuit prezintă mai puține riscuri în comparație cu soluțiile sau cu emulsiile, a căror pătrundere prin epidermă se face mai ușor. Folosirea substanțelor fitofarmaceutice granulate — pe lîngă alte avantaje — este de asemenea mai sigură sub aspectul toxicității acute, contaminarea fiind astfel mult redusă. Condiționarea poate influența și cantitatea de reziduuri pe plantele tratate; astfel, tratamentele efectuate asupra merilor cu pulberi umectabile pe bază de DDT sînt de preferat aplicării emulsiilor. În cazul emulsiilor substanța activă pătrunde 1—2 mm în interiorul fructelor, în timp ce prin aplicarea pulberilor umectabile insecticidul rămîne la suprafață.

Avînd în vedere importanța obținerii și utilizării de produse fitofarmaceutice cu toxicitate cît mai redusă față de om și animale folositoare, în prezent se întreprind cercetări pe scară largă în această direcție. Apariția unor asemenea produse va permite o și mai sigură efectuare a tratamentelor destinate protecției chimice a plantelor.

4. *Condiționarea produselor fitofarmaceutice.* Pentru a putea fi folosită pentru protecția chimică a plantelor, o substanță chimică trebuie să asigure distrugerea dăunătorilor în doze cît mai mici, și aceasta în primul rînd din motive economice.

Pe lîngă aceasta, aplicarea unor doze mari de substanță activă poate produce fenomene de fitotoxicitate și agravează problema toxicității față de om și animale folositoare. Iată de ce, actualmente, marea majoritate a produselor fitofarmaceutice se aplică în cantități de 0,1—10 kg substanță activă la hectar. Este ușor de înțeles că aplicarea unor cantități de acest ordin de mărime, pe o suprafață mare, este destul de dificilă; dacă se ține seamă de o serie de condiții reclamate de aplicare — ca împrăștierea uniformă, adezivitatea, finețea ș.a. — dificultățile apar și mai mari.

Acest incovenient se înlătură în mare măsură prin condiționarea substanței active, sau, cu alte cuvinte, prin diluarea ei cu una sau mai multe substanțe auxiliare.

Prin conditionare, proprietățile substanței active sînt îmbunătățite în sensul asigurării efectului optim. Astfel, în funcție de felul tratamentului, se actionează asupra unor proprietăți ca: solubilitate, adezivitate, tensiune superficială, finețe, ș.a. Condiționarea poate influența de asemenea toxicitatea produsului față de animalele cu sînge cald.

Alegerea substanțelor auxiliare — solvenți, diluanți, agenți tensioactivi — are o importanță covîrsitoare și se face pe baza unor studii complexe, deoarece o condiționare care nu ține seamă de criteriile necesare poate micșora eficacitatea substanței active pînă la zero. Condiționarea trebuie să țină seamă de o multitudine de factori dintre care se amintesc: proprietățile fizico-chimice ale substanței active, modul ei de acțiune, caracteristicile fiziologice și biologice ale dăunătorului ce trebuie combătut, cultura sau produsele ce trebuie protejate, compoziția solului, condițiile climatice, ș.a. În stabilirea formulei de condiționare trebuie să existe o colaborare strînsă și permanentă între chimiști, biologi și toxicologi, avînd în vedere numeroșii și variații factori care o determină.

În prezent, produsele fitofarmaceutice se comercializează sub următoarele forme : pulberi de prăfuit, pulberi umectabile, soluții apoase, soluții în solvenți organici, concentrate emulsionabile, aerosoli, amestecuri cu îngrășăminte, granule.

Pulberile de prăfuit, pulberile umectabile, soluțiile apoase și concentratele emulsionabile reprezintă formele de condiționare cele mai folosite ; ultimele trei se diluează, înainte de aplicare pe teren, cu cantitatea necesară de apă.

Condiționarea poate reduce uneori prețul de cost al tratamentului ; astfel, în anumite tratamente, eficacitatea DDT-ului aplicat sub formă de granule este superioară — în aceleași doze — cu 30—40% față de aplicarea prin stropire [3].

În ultimul timp se acordă o atenție deosebită condiționării sub formă de pulberi umectabile și aerosoli [4]. Față de concentratele emulsionabile, pulberile umectabile prezintă avantajul unei concentrații mai mari în substanță activă, acțiune biologică superioară și toxicitate mai scăzută față de om. În cazul DDT-ului concentrația în substanță activă a concentratelor emulsionabile este de maximum 25%, iar al pulberilor umectabile de 50—85%.

Utilizarea aerosolilor în protecția chimică a plantelor se extinde datorită consumului redus de soluție, ceea ce permite reducerea considerabilă a prețului tratamentelor. Astfel, în timp ce stropirile obișnuite reclamă circa 600 l/ha, sau 100—300 l/ha cu aparate de stropit perfecționate, tratamentele cu picături fine — aerosoli — se efectuează cu 10—50 l/ha.

Se dezvoltă utilizarea substanțelor fitofarmaceutice în amestec cu îngrășămintele, aplicarea făcîndu-se astfel simultan. Condiționarea sub formă de granule a insecticidelor și a ierbicidelor prezintă de asemenea unele avantaje ; dozare precisă, aplicare uniformă, siguranță mărită din punct de vedere al toxicității față de animalele cu sînge cald, remanență sporită datorită trecerii treptate a substanței active din granule în sol ș.a.

Îmbunătățirea formelor de aplicare a substanțelor fitofarmaceutice va duce la mărirea eficacității acestora și va permite reducerea continuă a prețului tratamentelor.

* * *

După cum s-a arătat, protecția chimică a plantelor ridică o serie de probleme a căror rezolvare este departe de a fi definitivă. Dealtfel, posibilitatea unei rezolvări „definitive" nu se poate întrevedea în prezent în acest domeniu.

Aspectele protecției plantelor, inclusiv cea chimică, sînt diverse și dinamice. Substanțele chimice constituie un factor de modificare a echilibrului biologic existent la un moment dat ; totuși, importanța acestui factor trebuie apreciată la justa sa valoare, și nu trebuie în nici un caz exagerată.

Într-adevăr, prin acțiunile sale, omul contribuie neîncetat la modificarea echilibrului biologic și agricultura este cel mai bun exemplu. Progresul științelor, modificarea sistemelor agricole, aduc și ele schimbări continue, care contribuie la aspectul dinamic al problemei protecției plantelor. În afară de aceasta noțiunea de „echilibru biologic" este relativă si se referă la o anumită perioadă ; chiar și fără intervenția omului, aspectul calitativ și cantitativ al echilibrului biologic se schimbă continuu, în funcție de variația a numeroși factori.

Așa cum s-a amintit, pentru a face față problemelor ridicate de protecția chimică a plantelor, agricultura trebuie să dispună — printre altele — de un vast sortiment de substanțe fitofarmaceutice, care trebuie să fie reînnoit de cîte ori situația o cere.

În prezent, pe plan mondial, se apreciază la circa 80—100 numărul substanțelor active a căror utilizare este necesară pentru protecția chimică a plantelor. Numărul produselor fitofarmaceutice utilizate într-o anumită țară va depinde de condițiile specifice existente.

Pentru a ține pasul cu caracterul dinamic al protecției chimice a plantelor, sortimentul produselor fitofarmaceutice trebuie reînnoit cu substanțe care să corespundă într-o mai mare măsură cerințelor noi apărute în timpul din urmă. De aceea, cercetările pentru sintetizarea noilor substanțe active si condiționarea lor au o importanță excepțională.

Înainte de a semnala aspectele esențiale ale acestor cercetări, se consideră utilă enumerarea sumară a factorilor care determină folosirea unei substanțe fitofarmaceutice și, în legătură cu aceasta, condițiile pe care trebuie să le îndeplinească.

Utilizarea unui produs fitofarmaceutic depinde de următorii factori : gradul de infestare a recoltei, valoarea recoltei infestate, eficacitatea produsului fitofarmaceutic, costul tratamentului, toxicitatea produsului chimic față de om și animale folositoare, fitotoxicitatea.

Gradul de folosire este direct proporțional cu primii trei factori și invers proporțional cu ultimii trei. Pentru utilizarea largă este obligatoriu ca toți factorii menționați să fie favorabili. Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o substanță chimică pentru a fi utilizată în protecția chimică a plantelor sînt : toxicitate ridicată pentru dăunători, toxicitate redusă pentru animale cu sînge cald, să fie inofensivă pentru plantele și insectele folositoare, efectul dorit să fie obținut

cu doze mici, deci economice, acțiune rapidă, să nu lase reziduuri toxice pe plante sau alimente (sau să se descompună în substanțe inofensive), preț de cost scăzut, stabilitate la depozitare și folosire.

Pînă în prezent nu se cunoaște o substanță care să satisfacă în mod integral condițiile enumerate mai sus; aceasta este una din cauzele care fac ca eficacitatea unui produs fitofarmaceutic — cu unele excepții fericite (DDT, HCH, acidul 2,4-D) să fie în general de 5—8 ani. O altă cauză este adaptarea dăunătorilor. De asemenea, pot avea loc scăderi neașteptate ale producției unui produs fitofarmaceutic datorită eventualei scăderi a atacului de dăunători sau tendinței de intensificare a combaterii biologice. De aceea, este dificil să se aprecieze ce substanțe se vor folosi într-un viitor mai îndepărtat. Se pot evalua doar tendințele protecției chimice a plantelor și cerințele pe care trebuie să le îndeplinească un produs fitofarmaceutic pentru o perioadă mai îndepărtată.

Ca și în alte domenii ale chimiei aplicate, în cazul substanțelor fitofarmaceutice a fost descoperită întîi acțiunea biologică și numai după aceea au fost clarificate unele aspecte ale mecanismului de acțiune, care au permis apoi stabilirea unor relații între structură chimică și activitate biologică. Cercetările fundamentale întreprinse în ultimii ani se axează tot mai mult pe direcția stabilirii acestor relații, pentru a face posibilă sintetizarea unor compuși chimici a căror acțiune biologică să poată fi prevăzută.

În această direcție s-au obținut pînă acum rezultate extrem de valoroase; este suficient să menționăm apariția ierbicidelor butirice (Wain, 1954) cu un grad mărit de selectivitate și de siguranță în aplicare.

Efectuarea cercetărilor în vederea obținerii de noi substanțe fitofarmaceutice nu poate fi imaginată fără o conlucrare strînsă între specialiștii celor mai diverse discipline (chimiști, analiști, biologi, entomologi, fitopatologi, toxicologi, fiziologi, economiști), ceea ce arată cadrul complex al acestor lucrări. Aceasta influențează direct asupra costului cercetărilor. După date publicate în literatura de specialitate, pentru a obține un singur produs comercializabil, este necesară sintetizarea și experimentarea a 1 000—1 500 compuși chimici; costul cercetării este de cca 1 300 000 de ruble, exclusiv studiile toxicologice.

Aspectul cel mai dificil al obținerii noilor substanțe fitofarmaceutice este trecerea de la laborator la producția industrială. Datorită condițiilor variabile și de multe ori neprevizibile (factori climatici, intensitatea atacului dăunătorului) experimentarea unui nou produs reclamă 2—3 ani și uneori chiar mai mult; urmează apoi, în caz favorabil, proiectarea și construirea instalației industriale. De multe ori este necesară trecerea prin instalație pilot, unde se obțin — pe lîngă parametrii tehnologici — cantitățile necesare pentru experimentarea pe scară mare a produsului respectiv.

În prezent se apreciază la 5—7 ani intervalul necesar de timp între sinteza de laborator a unui produs fitofarmaceutic și începerea producției industriale. Acest interval mare este extrem de incomod, avînd în vedere „viața" relativ scurtă a acestor produse, ca și din punct de vedere al eficienței cercetărilor; de aceea, se depun eforturi apreciabile pentru scurtarea lui. O condiție importantă pentru aceasta este existența unei baze experimentale tehnologice și biologice [5] (instalație pilot universală și cîmpuri de experimentare) pentru a permite obținerea cantităților necesare de produs și experimentarea lor în condiții optime.

Rezultatele cercetărilor întreprinse în toată lumea, pe scară din ce în ce mai largă, au început să se concretizeze în ultimul timp. Au apărut insecticide eficace, cu toxicitate redusă față de mamifere (Malathion, Dipterex, Sevin) și albine (Thiodan), insecticide sistemice, economice (Rogor, Thimet), care nu lasă reziduuri toxice (Phosdrin), insecticide microbiene și desicante, fungicide polivalente (Zineb, Captan, Phaltan) și specifice (Cyprex, Dyrene), ierbicide cu grad mare de selectivitate (acizii fenoxibutirici și fenoxipropionici cloruranți) și specifice (Carbyne, Avadex), stimulatori de creștere cu perspective interesante (gibberelline, kinetine) ș.a.

Cu toate aceste importante progrese, substanțele fitofarmaceutice realizate pînă acum nu răspund în întregime problemelor ridicate de protecția plantelor în general și de cea chimică în special.

Astfel, este necesară sintetizarea unor insecticide și acaricide noi, active, cu selectivitate sporită și cu toxicitate cît mai scăzută față de mamifere; sînt necesare insecticide și mai eficace decît cele utilizate în prezent, pentru combaterea unor insecte care se înmulțesc foarte repede (gîndacul din Colorado). Deoarece insecticidele sistemice utilizate în prezent ucid insectele în 15—45 ore, timp prea lung, avînd în vedere că în 2—3 ore o insectă — vector poate transmite un virus plantelor, sînt necesare insecticide cu acțiune mult mai rapidă (1—2 ore). Un important deziderat este sintetizarea unor fungicide sistemice care să permită tratamentul curativ al bolilor criptogamice (fungicidele utilizate în prezent au un efect preventiv); de asemenea, se cer fungicide cu toxicitate redusă pentru tratarea semințelor. Pentru combaterea rozătoarelor care atacă culturile agricole se cere un raticid agricol cu toxicitate redusă

pentru om și animale folositoare, stabil în condițiile de cîmp.

Problema combaterii nematodelor, nerezolvată mulțumitor pînă în prezent, reclamă nematocide noi, eficace. O altă problemă care își așteaptă rezolvarea este protecția chimică a alimentelor depozitate, pentru care trebuie găsite produse cît mai corespunzătoare.

După cum se vede, în fața cercetătorilor din domeniul protecției chimice a plantelor stau obiective numeroase și dificile; rezultatele obținute pînă în prezent îndreptățesc părerea că în viitorul apropiat se vor înregistra noi succese, care vor contribui în continuare la progresul agriculturii.

* * *

În țara noastră, înainte de 23 August 1944, combaterea dăunătorilor agricoli cu ajutorul substanțelor chimice se efectua pe scară foarte restrînsă, cu produse importate sau condiționate în țară. După instaurarea regimului de democrație populară s-a acordat o mare atenție producției substanțelor fitofarmaceutice. În prezent se fabrică, în cantități tot mai mari, insecticide, fungicide, ierbicide, raticide și stimulatori de creștere care, alături de îngrășămintele chimice, asigură chimizarea agriculturii noastre, în plină transformare socialistă.

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. prevăd pînă în anul 1965 încheierea procesului de colectivizare a agriculturii si o creștere de 70—80% a producției globale agricole în comparație cu anul 1959. Printre factorii care vor contribui la realizarea acestei creșteri importante, protecția chimică a plantelor are un rol de seamă. De aceea, Directivele prevăd sporirea și lărgirea sortimentului de substanțe chimice pentru combaterea dăunătorilor. Astfel, în 1965 se vor fabrica cel putin 26 000 tone substanțe fitofarmaceutice (exprimate în substanță activă), din care 10 000 tone insecticide, 15 000 tone fungicide și 1 000 tone ierbicide.

O mare atenție trebuie acordată îmbunătățirii fabricării și condiționării produselor fabricate în prezent în vederea scăderii continue a prețului lor de cost si sporirii eficacității lor. Este necesară organizarea producției de pulberi umectabile si a emulgatorilor neionici destinați condiționării substanțelor fitofarmaceutice.

Utilizarea insecticidelor sistemice, care permite obținerea unei selectivități sporite, trebuie extinsă, concomitent cu studierea posibilității fabricării lor în țara noastră.

Sporirea și lărgirea sortimentului de produse fitofarmaceutice va conferi o mai mare flexibilitate protecției chimice a plantelor și va permite rezolvarea rapidă și eficientă a problemelor noi ce apar în fiecare an. În legătură cu aceasta se poate menționa că în ultimii 2—3 ani au fost semnalați în țara noastră mai mult de 25 paraziți și dăunători noi [6].

În rezolvarea numeroaselor probleme ridicate de sporirea cantitativă și calitativă a producției substanțelor fitofarmaceutice, un rol important revine laboratoarelor de cercetări din institutele de cercetări și uzine, care trebuie să elaboreze procesele tehnologice de fabricare și condiționare a noilor produse la nivelul tehnicii moderne.

Cercetările științifice legate de protecția plantelor se efectuează în țara noastră în cadrul Academiei R.P.R. (ICAR, sectiile Fitopatologie și Zoologie agricolă), al Ministerului Agriculturii (ICHV, secția Protectia plantelor; ICCP, sectia Protecția plantelor; ICMEA, laboratorul de combatere a dăunătorilor; laboratorul central de carantină), al Ministerului Economiei Forestiere (Institutul de cercetări silvice, secția de Protectia plantelor), al Ministerului Industriei Alimentare (Institutul de cercetări alimentare, laboratorul de Protecția plantelor) și al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei (ICECHIM, sectia Agrochimie); în viitor, între aceste diferite centre de cercetare va trebui asigurată o și mai strînsă colaborare, în vederea îndeplinirii și depășirii sarcinilor ce revin din Directivele Congresului al III-lea al P.M.R.

Importanța realizării sarcinilor prevăzute în Directive în legătură cu sporirea producției de substanțe fitofarmaceutice reiese și din următoarele cifre: „La nivelul producției agricole prevăzută pentru anul 1965, prin folosirea substanțelor fitofarmaceutice va fi împiedicată pierderea unei cantități de produse agricole în valoare de circa 7 miliarde lei, cu o cheltuială de numai 700 milioane lei" [7].

În felul acesta protecția chimică a plantelor va aduce o însemnată contribuție la creșterea bunăstării oamenilor muncii din țara noastră, la ridicarea continuă a nivelului lor de trai.

BIBLIOGRAFIE

1. Melnikov N. N., Rohlin M. I., Himiceskaia Promîșlennosti, 1957, nr. 7, p. 417—421.
2. Rukavișnikov V., Himiceskie Sredstva Zasciti Rastenii, 1958, nr. 6, p. 3—52.
3. * * *, Agricultural Chemicals, 2, 1960, p. 34.
4. Bezuglîi S. F., Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, 1960, nr. 3, p. 303.
5. Rohlin M. I., Himiceskaia Promîșlennosti, 1955, nr. 8, p. 449—453.
6. * * *, A X-a Conferință internațională de carantină și protecția plantelor, București, 1960, Referate, vol. I; Informare asupra situației protecției plantelor în R.P.R. între anii 1958—1959, p. 12.
7. Florescu M., Lupta de clasă, 1960, nr. 9, p. 45.

METODĂ DE DETERMINARE A CURBELOR GRANULOMETRICE, APLICATĂ ÎN DOMENIUL COLORANȚILOR

Ing. A. Spiliadis, ing. D. Bretcanu, chim. Virginia Cornea

Măsurarea fineței pulberilor este o problemă vastă care interesează — sub diferite forme și în diferite scopuri — o gamă extrem de variată de ramuri industriale. În funcție de utilizarea respectivă se folosesc metode de determinare a gradului de finețe de tipurile cele mai diferite, care dau indicații de ordin calitativ sau cantitativ asupra unor anumite domenii de dimensiuni ale particulelor. Tot în funcție de utilizarea dată pulberilor este și precizia admisibilă în determinările cantitative.

În industria coloranților, în general, și în industria coloranților de dispersie, în special, interesează îndeosebi metodele de apreciere a fineței pulberilor și de determinare a curbelor granulometrice. Normele de calitate pentru coloranții de dispersie, care vopsesc sub formă fin divizată fibrele sintetice, prescriu limite stricte în ceea ce privește conținutul admisibil în particule cu dimensiuni mai mari decît 1—2 μ. Abaterile de la aceste norme au ca rezultat mari neajunsuri în industria textilă. Se înțelege astfel importanța deosebită pe care o prezintă metodele de apreciere a fineței acestor coloranți.

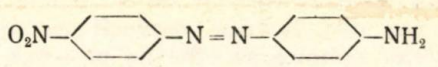
Dat fiind interesul general pe care-l prezintă problema determinării dimensiunilor particulelor și a curbelor granulometrice, înainte de expunerea studiului de laborator vor fi enumerate principalele tipuri de metode de analiză granulometrică.

Din prima categorie fac parte metodele de fracționare a particulelor pe grupe de dimensiuni, care se raportează apoi gravimetric la greutatea totală a probei examinate. Printre aceste metode se numără metodele de sitare, metodele de filtrare și ultrafiltrare, metodele de difuzie prin membrane, metodele de elutriație (bazate pe deplasarea pulberilor în curenți de gaz), metodele de levigație (bazate pe deplasarea pulberilor în curenți ascendenți de lichide), metodele de fractionare în cîmpuri magnetice sau electrostatice, metodele de fracționare prin sedimentare în cîmp gravitațional și în cîmp centrifugal (legea lui Stokes).

Din categoria a doua de metode de analiză granulometrică fac parte metodele de apreciere a dimensiunilor particulelor bazate pe corelarea lor cu un anumit fenomen fizic. Aceste metode sînt asociate cu metodele de fractionare din prima categorie. Dintre ele fac parte metodele bazate pe examinarea microscopică, metodele bazate pe interpretarea fenomenelor ondulatorii (turbidimetria, dispersia luminii, difracția, refracția, propagarea sunetelor), metodele de flotație a pulberilor (se măsoară tensiunea specială), metodele bazate pe măsurarea radioactivității pulberilor, a timpului de scurgere a unor lichide prin straturi și în sfîrșit metodele specifice industriei coloranților — cum este, spre exemplu, examinarea aspectului petei pe hîrtia de filtru.

Dintre metodele enumerate, cele mai multe sînt neadecvate studiului coloranților, unele prezentînd posibilități reduse de fractionare în domeniul pulberilor cu dimensiuni de ordinul micronilor, altele necesitînd o aparatură specială extrem de precis etalonată. Interesante pentru studiul coloranților sînt îndeosebi metodele de fracționare prin sedimentare în cîmp gravitațional sau centrifugal, precum și ca mijloc de orientare, metodele microscopice. Acestea se bazează pe examinarea microscopică a unor picături din suspensii special preparate din pulberea respectivă. Imaginea particulelor este proiectată pe o rețea etalonată, care permite aprecierea dimensiunilor. Metodele microscopice nu dau indicații statistice concludente.

Problema alegerii, dintr-o varietate atît de mare, a unei metode care, adaptată la condițiile specifice coloranților, să dea rezultate concludente și reproductibile, a constituit prima parte a cercetărilor de laborator. Fiind eliminate metodele care necesită o aparatură prea costisitoare și care se bazează pe o etalonare mult prea sensibilă pentru a fi reproductibile, cercetarea a fost axată de la început pe metodele derivate din sedimentare și centrifugare. Pentru încercări a fost folosit colorantul Cellitonechtorange GR, cu formula:



Așa cum era de așteptat, densitatea colorantului — determinată cu ajutorul picnometrului — fiind mică (1,47), și particulele fiind de dimensiuni mici (de ordinul micronilor), timpul de sedimentare — urmărit prin metode densimetrice — a fost inacceptabil de mare (peste o lună). Din aceste motive s-a renunțat la metoda de fracționare prin sedimentare în cîmpul gravitațional și — pornind de la o indicație din literatură care prezenta orientativ o metodă de fractionare potrivit căreia timpul și viteza de centrifugare erau stabilite pe baza unor examinări microscopice — a fost abordat studiul sedimentării pulberilor de coloranți în cîmp centrifugal.

În principiu, conform acestei metode se centrifughează eprubete speciale, conținînd un anumit volum dintr-o suspensie de colorant, la o anumită turație, timpuri diferite. Picături din suspensia decantată se examinează la microscop și se stabilește timpul necesar pentru depunerea cantitativă a tuturor particulelor mai mari decît o anumită dimensiune: se urmărește timpul necesar pentru dispariția din cîmpul microscopic a particulelor de dimensiunile respective. Cunoscînd acest timp, se sifonează prin pipetare suspensia decantată din eprubete. Ulterior, se adaugă în eprubetă un volum egal celui inițial din nedizolvantul respectiv și se centrifughează din nou, la aceeași turație și același timp, sifonînd la sfîrșit din nou suspensia decantată. Această din urmă operație se repetă de încă trei ori și are drept scop îndepărtarea din sedimentul depus a urmelor de particule de dimensiuni mai mici decît dimensiunile corespunzătoare timpului și turației respective.

După uscare la greutatea constantă a sedimentului depus se raportează greutatea sedimentului uscat la greutatea colorantului aflat inițial în eprubetă, pentru a calcula procentul particulelor mai mari decît dimensiunea urmărită.

Aplicată sub această formă, metoda prezenta o serie de inexactități — care o făceau puțin concludentă și nereproductibilă — printre care:

— Examinarea la microscop a unor picături preluate din suspensie este extrem de dificilă deoarece particulele se deplasează rapid în cîmpul obiectivului.

— Forma particulelor observate fiind extrem de variată, aprecierea dimensiunii lor este subiectivă.

— Examinarea la microscop a unei picături oarecare nu poate da din punct de vedere statistic o situație exactă a suspensiei.

— Criteriul pentru aprecierea timpului și turației necesare depunerii particulelor peste o anumită dimensiune nu este exact: dacă toate particulele de

dimensiuni mai mari au dispărut complet la microscop, este probabil să se fi depus cantitativ, în același timp, și particule cu dimensiuni imediat inferioare, care de asemenea nu pot fi văzute la microscop.

Rezultatele obținute prin această metodă au fost de aceea nesatisfăcătoare.

În scopul stabilirii unui criteriu obiectiv și exact de determinare a timpului și turației necesare pentru depunerea integrală a particulelor de dimensiuni mai mari decît o anumită dimensiune stabilită, a fost experimentată în laborator posibilitatea aplicării, drept criteriu, a legii lui Stokes. Au fost elaborate următoarele ipoteze simplificatoare :

— în cîmpuri centrifugale suficient de puternice mișcarea browniană este neglijabilă ;

— particulele de coloranți pot fi asimilate cu mici sfere echivalente ca volum ;

— influența micilor adaosuri de detergenți asupra viscozității nedizolvantului (în general apă) este neglijabilă, dată fiind concentrația foarte mică ($\sim 0{,}5\%$);

— eroarea comisă prin introducerea ca rază de centrifugare a unei raze medii, corespunzătoare distanței de la axul de rotație pînă la mijlocul eprubetei centrifugale, este neglijabilă ;

— la timpuri de centrifugare suficient de mari, eroarea comisă prin neglijarea timpului de intrare și ieșire din regim a centrifugei este neglijabilă :

Au fost utilizate următoarele notații :

D — diametrul echivalent al particulei (cm) ;
$d = 10^4 D$ — diametrul echivalent al particulei (μ) ;
η — viscozitatea nedizolvantului (g/cm.s) ;
v — viteza limită de cădere a particulei (cm/s) ;
H — înălțimea coloanei de nedizolvant în eprubeta centrifugată (cm) ;
T — timpul de centrifugare necesar pentru căderea particulei de la înălțimea H (s) ;
$t = \frac{T}{60}$ — idem (min) ;
m — masa particulei (g) ;
γ_p — densitatea particulei (g/cm^3) ;
γ_n — densitatea nedizolvantului (g/cm^3) ;
ω — turația de centrifugare (radian/s) ;
$n = \frac{30\omega}{\pi}$ — turația de centrifugare (rot/min) ;
r — raza medie, corespunzătoare distanței de la axul de rotație pînă la mijlocul eprubetei centrifugate (cm).

Utilizînd aceste notații, legea lui Stokes se scrie, pentru un cîmp centrifugal :

$$3\pi v D\eta = m\omega^2 r ;$$

sau, ținînd seamă că :

$$v = \frac{H}{T} = \frac{H}{60t}$$

$$D = \frac{d}{10^4}$$

$$m = \frac{\pi D^3}{6}(\gamma_p - \gamma_n) = \frac{\pi d^3}{6.10^{12}}(\gamma_p - \gamma_n)$$

$$\omega = \frac{\pi n}{30}$$

rezultă din înlocuirile respective, în formula lui Stokes :

$$3\pi\eta \frac{H}{60t}\frac{d}{10^4} = \frac{\pi d^3}{6.10^{12}}(\gamma_p - \gamma_n)\frac{\pi^2 n^2}{30^2} r ,$$

sau

$$t = \frac{2{,}74 \cdot 10^9 H\eta}{d^2 n^2 (\gamma_p - \gamma_n) r} . \qquad (1)$$

Formula este valabilă pentru diferite tipuri de centrifuge de laborator și pentru diferite substanțe dispersate și diferiți nedizolvanți.

Pentru un anumit tip de centrifugă H și r capătă valori numerice ; dacă substanța dispersată și nedizolvantul se precizează, γ_p, γ_n și η capătă de asemenea valori numerice exacte.

În acest caz, formula (1) capătă forma :

$$t = \frac{K}{d^2 n^2} , \qquad (2)$$

în care K este o constantă oarecare.

În scopul simplificării calculelor, lui d din formula (2) i se atribuie diferite valori ; se obțin ecuații de forma :

$$t = \frac{k}{n^2} .$$

Reprezentînd grafic aceste ecuații într-un sistem de coordonate (n, t), se obțin pentru fiecare valoare a lui d parabole echilaterale cu ajutorul cărora se poate ușor determina t (timpul necesar de centrifugare, min), cunoscînd d (diametrul minim al particulelor depuse, μ) și n (turația de centrifugare, rot/min) sau, în general, cunoscînd două elemente, poate fi determinat al treilea.

În cercetarea de laborator a fost utilizată o centrifugă H. Janetzki, cu turația maximă de $\sim$ 4 500 rot/min, cu eprubete de 20 cm^3. Caracteristicile acesteia, care figurează în formula (1), sînt :

$$H = 7{,}2 \text{ cm} ; \quad r = 10{,}5 \text{ cm}.$$

Formula (1) devine :

$$t = \frac{1{,}88 \cdot 10^9 \eta}{d^2 n^2 (\gamma_p - \gamma_n)} . \qquad (3)$$

Încercările pentru punerea la punct a metodei au fost efectuate de asemenea cu colorantul azoic de dispersie Cellitonechtorange GR, suspendat în apă în scopul determinării granulometrice.

Pentru acest colorant, și respectiv pentru apă, au fost determinate următoarele caracteristici :

$\gamma_p = 1{,}47$ g/cm^3 ;
$\gamma_n = 1$ g/cm^3 ;
$\eta = 1{,}005 \cdot 10^{-2}$ g/cm. s, la 20° C.

Înlocuind în formula (3) pentru acest colorant ea capătă forma :

$$t = \frac{4{,}028 \cdot 10^7}{d^2 n^2} . \qquad (4)$$

Atribuind lui d diferite valori — cuprinse între 0,5 μ și 4 μ — se obțin ecuații de forma :

$$t = \frac{k}{n^2} ,$$

care, reprezentate în sistemul de coordonate n, t, se prezintă sub forma familiei de parabole echilaterale din diagrama 1.

Au fost făcute încercări prin centrifugarea unor suspensii de 0,5% colorant (determinare prin analiză titanometrică) în apă — concentrațiile mai mici decît 0,5% avînd drept consecință erori mari, iar concentrațiile mai mari dînd de asemenea erori din cauza îmbogățirii excesive a probei cu agentul de dispersie

solubil conţinut în colorant. În toate determinările, după îndepărtarea prin pipetare a suspensiei decantate de deasupra sedimentelor, centrifugarea a fost reluată de 4 ori consecutiv la aceeaşi turaţie şi ace-

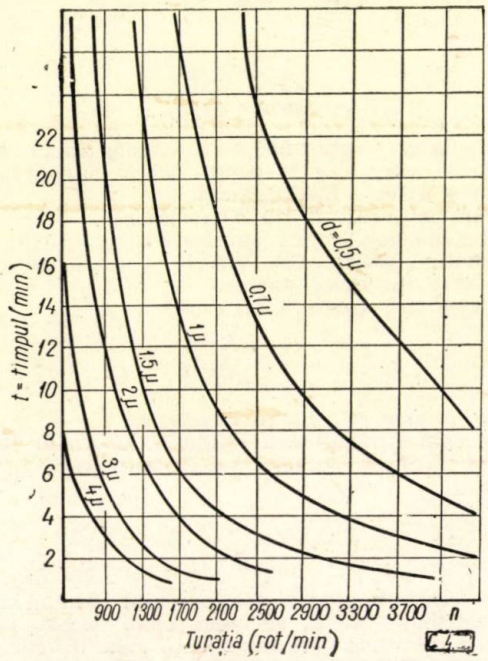


Fig. 1. Relaţia *d*, *t*, *n*, pentru Cellitonechtorange GR.

laşi timp, după o prealabilă diluare în eprubetă cu apă distilată pînă la volumul iniţial. Aceste operaţii au avut drept scop eliminarea cantitativă a particulelor cu dimensiuni mai mici — depuse din cauza apropierii de fundul eprubetei — şi pentru îndepărtarea agentului de dispersie solubil.

Prin uscarea reziduului depus la greutate constantă şi raportare la greutatea colorantului conţinut în proba din eprubetă, a fost calculat procentul de particule mai mari decît dimensiunea dată.

În scopul verificării sistematice a metodei a fost efectuată, pentru aceeaşi pulbere de colorant, determinarea conţinutului procentual de particule mai mari decît o anumită dimensiune, fiind aplicate comparativ turaţii diferite şi timpi de centrifugare corespunzători dimensiunii respective, conform diagramei 1. Era de aşteptat ca, pentru aceeaşi dimensiune de particule, să se obţină acelaşi conţinut procentual la o anumită pulbere de colorant, indiferent care era perechea de valori *n* şi *t* citite pe parabola respectivă. Determinările efectuate sînt cuprinse în tabela 1. Din studiul lor se constată că rezultatele sînt concordante, în special la timpi de centrifugare mai mari decît 4 minute, şi corespund premizelor teoretice (legea lui Stokes). Se constată de asemenea

Tabela 1

Nr. det.	*d*, μ	Parametri citiţi pe diagramă		Conţinut în particule $>d$, %	Eroarea faţă de valoarea medie, %
		n, rot/min	*t*, min		
1	1	3300	3,7	28	3,5
2		2800	5	29	0
3		2300	7,5	29	0
4		1500	18	29	0
5	2	1700	3,5	8,4	4,5
6		1300	6	9	1,7
7		900	12	9,1	3

că eroarea metodei faţă de valoarea medie nu depăşeşte 5% — fapt confirmat de toate determinările efectuate.

Pentru verificarea reproductibilităţii metodei a fost efectuată o serie de determinări pentru acelaşi produs, în condiţii identice (turaţie şi timp de centrifugare). Rezultatele sînt redate în tabela 2 ; se constată că metoda este reproductibilă, cu erori sub 3%.

Tabela 2

Nr. det.	*d*, μ	Condiţiile determinării		Conţinutul găsit, %	Eroarea faţă de valoarea medie, %
		n, rot/min	*t*, min		
1	1	2300	7,5	29,6	2
2				29	0
3				29	0
4				28,4	2
5	2	1300	6	9	0
6				9	0
7				9,3	2,5
8				8,7	2,5

În scopul accelerării metodei de analiză granulometrică a fost experimentată în laborator, cu bune rezultate, pentru acelaşi colorant (Cellitonechtorange GR) înlocuirea uscării reziduului — operaţie greoaie şi de lungă durată — prin dozare titanometrică a grupei azo a colorantului din reziduu — operaţie comodă şi rapidă. Rezultatele obţinute pentru diferite pulberi sînt indicate în tabela 3 ; din examinarea lor reiese că erorile, raportate la valorile medii, nu depăşesc eroarea metodei şi se situează sub 5%.

Tabela 3

Nr. det.	*d*, μ	Conţinut în part. $>d$ determinat		Eroarea faţă de valoarea med.e, %
		prin uscare, %	titanometric, %	
1	1	14	13	3,7
2	2	6,3	7	5
3	1	82	75	4,4
4	2	81	76	3,2

Ţinînd seamă de aceste rezultate şi de avantajele metodei de dozare chimică a colorantului în reziduu, această metodă a fost adoptată pentru analiza granulometrică a Cellitonecntorange GR şi în general a coloranţilor azoici de dispersie ; ori de cîte ori este posibil, dozarea pe cale chimică sau colorimetrică poate fi adaptată la coloranţi antrachinonici, ftalocianine etc.

În cazurile cînd, în mod excepţional, o astfel de dozare nu este posibilă, uscarea reziduului poate fi accelerată prin uscare în vid.

În concluzie, metoda de analiză granulometrică a Cellitonechtorange GR — generalizabilă pentru coloranţii care pot fi dozaţi chimic sau colorimetric — se prezintă în următoarea formă finală :

Într-o eprubetă specială de 20 ml, în prealabil cîntărită, se pipetează 16 ml dintr-o suspensie 0,5% colorant în mediul de dispersare. Se echilibrează centrifuga un anumit timp (min) la o anumită turaţie (rot/min) citite pe o diagramă de tipul diagramei 1, astfel încît particulele cu un diametru mai mare decît un anumit diametru *d* (μ) să se depună integral.

Cu ajutorul unei pipete glisante, racordată la trompa de apă prin intermediul unui robinet cu 3 căi, suspensia decantată aflată deasupra reziduului este extrasă cu multă atenţie, în aşa fel încît reziduul să nu se tulbure. În eprubeta respectivă se adaugă apoi lichidul de dispersare, pînă la reechilibrarea braţului

corespunzător, şi suspensia decantată aflată deasupra reziduului se centrifughează din nou, în acelaşi mod. Această operaţie se repetă de încă 3 ori, efectuîndu-se în total 5 centrifugări ; se procedează apoi la determinarea colorantului insolubil din reziduu, fie prin uscare la temperatură convenabilă, la presiunea obişnuită sau în vid, fie prin dozare chimică sau colorimetrică.

Această metodă de analiză granulometrică a fost aplicată cu rezultate concludente în studiul comparativ al granulaţiei unor coloranţi azoici de dispersie, precum şi în studiul parametrilor de măcinare a acestor coloranţi. Diagramele de parametri construite cu ajutorul acestei metode de analiză granulometrică permit stabilirea condiţiilor optime de măcinare şi dispersie pentru diferiţi coloranţi, în diferite tipuri de mori. Cercetarea de laborator asupra acestor condiţii de măcinare este în curs. Metoda poate fi generalizată şi pentru alte clase de coloranţi.

BIBLIOGRAFIE

1. Andreasen A., Kolloidchemie. Beihefte *27*, 1929, p. 349—458, Măcinarea.
2. Fuchs O., Chem. Ing. Tech. *24*, 1952, p. 25—31. Metode noi pentru analiza dispersiilor, convenabile pentru uzul industrial.
3. Heywood H., Chemical engineering practice, vol. I, 1956 p. 24—37. Metode de analiză a dimensiunilor particulelor.
4. Kamock H., Anal. Chem. *23*, 1951, p. 844—50. Determinarea dimensiunii particulelor prin metoda pipetei, aplicată la sedimentarea prin centrifugare.
5. Lebedev V., Koloidnîi Jurnal *18*, 1956, p. 123. Determinarea dispersiei prin sedimentare.
6. Spektor A., Zavodskaia Laboratoria *15*, 1949, p. 1134—5. Calculul distribuţiei dimensionale a particulelor sferice.

O NOUĂ METODĂ PENTRU DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A NICHELULUI

Th. I. Pîrtea

Aproape toate metodele cunoscute pentru determinarea gravimetrică a nichelului se bazează pe utilizarea unor reactivi organici. Cel dintîi reactiv organic utilizat în acest scop, dimetilglioxima, propus de L. Ciugaev [1], a dat un impuls deosebit utilizării reactivilor organici în chimia analitică. Atît L. Ciugaev, cît şi alţi cercetători, au arătat că şi alte oxime produc coloraţii şi precipitate greu solubile care pot fi utilizate pentru identificarea şi determinarea cantitativă a nichelului. Astfel, au mai fost propuse : α-benzildioxima [2], α-furildioxima [3], oxaldiuramidoxima [4], oxaldiamidoxima [5], precum şi diacetilmonoxima, fenildioxima, 1-2-ciclonexandiondioxima, 1-2-cicloneptandiondioxima, salicilaldoxima, etc. Au mai fost propuşi şi unii acizi organici sau amine, cum sînt : acidul 3-amino-2-naftoic, acidul 5-bromo-2-amino-benzoic, salicilimina, nitroaminoguanidina, α-nitroso-β-naftilamina şi β-nitroso-α-naftilamina, care au găsit o întrebuinţare mai restrînsă, precum şi acidul antranilic [6], diciandiamidina [7], *o*-oxichinolina [8], piridina în prezenţa sulfocianurii de amoniu [9], care sînt mai mult utilizate.

Mai menţionăm aici metoda care foloseşte ca reactiv precipitant piramidonul în prezenţa sulfocianurii de amoniu, sub forma combinaţiei $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$ [10], precum şi metoda care foloseşte piridina în prezenţa bicromatului de amoniu, sub forma combinaţiei $[NiPy_4][Cr_2O_7]$ [11].

Combinaţiile complexe interne, obţinute cu aceşti reactivi, sînt intens colorate şi greu solubile în apă. Deoarece sînt însă solubile în alcool şi eter, precipitatele respective sînt uscate în etuvă, prin încălzire la 105°—110°C. Excepţie face metoda de dozare sub formă de sulfocianamminâ complexă cu piridină ; precipitatul respectiv obţinut este spălat cu alcool şi eter absolut şi uscat apoi în exsicatorul de vid. Astfel se reduce foarte mult timpul de lucru. Precipitatul uscat corespunde combinaţiei $[NiPy_4](SCN)_2$.

În prezenta lucrare se arată că nichelul poate fi dozat sub formă de sulfocianamminâ complexă, folosind alt reactiv organic, *o*-fenantrolina, reactiv ce a mai fost folosit şi pentru dozarea gravimetrică a zincului [12] şi manganului [13].

În prezenţa sulfocianurii de amoniu, *o*-fenantrolina precipită cantitativ ionii Ni^{2+}, în soluţie slab acidă (*p*H=3—6), sub forma unei combinaţii complexe interne, care în stare uscată corespunde formulei $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$. Precipitatul obţinut este foarte greu solubil ; combinaţia respectivă este stabilă, nehigroscopică şi se poate usca repede în exsicatorul de vid, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter absolut.

Reacţia ionilor Ni^{2+} cu *o*-fenantrolina este foarte sensibilă, putîndu-se recunoaşte pînă la 0,8 γ Ni^{2+} în 1 ml soluţie. Lim. dil : 1 : 1 250 000.

În comparaţie cu unele dintre metodele menţionate mai sus, această metodă care utilizează *o*-fenantrolina permite dozarea nichelului şi în prezenţa altor elemente (Na,K,Ca,Sr,Ba,Mg,Be,Sc,Al,Cr), fără a fi necesară folosirea vreunui agent de mascare.

Prepararea soluţiei de reactiv

Se dizolvă 2 g de clorhidrat de *o*-fenantrolină $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$ în 100 ml apă distilată.

Soluţia de reactiv se mai poate prepara şi din hidratul de *o*-fenantrolină $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, în modul următor : într-un pahar se ia o cantitate de 2 g $C_{12}N_8N_2.H_2O$, se adaugă 80 ml apă distilată şi apoi, în porţiuni mici sau picătură cu picătură, o soluţie de acid clorhidric diluat (2—3%) ; se agită puternic cu o vergea de sticlă pînă cînd *o*-fenantrolina se dizolvă *aproape complet*, datorită formării clorhidratului respectiv. Pentru ca soluţia să nu devină prea acidă nu se adaugă acid clorhidric pînă la dizolvarea completă.

Se filtrează într-o sticlă de reactivi pentru îndepărtarea excesului de *o*-fenantrolină rămasă nedizolvată şi apoi se completează cu apă distilată pînă la 100 ml.

Modul de lucru

Soluţia slab acidă (*p*H=3—6) care conţine ionii Ni^{2+} se aduce la 25—100 ml şi se încălzeşte pînă aproape de fierbere, la 90—98°C. Se adaugă 0,3—1,0 g NH_4SCN sau KSCN, în stare solidă, şi apoi un exces dintr-o soluţie apoasă de clorhidrat de *o*-fenantrolină 2%, turnată în vînă, cu ajutorul unei pipete.

După precipitarea completă, produsul este menţinut timp de 30 min la temperatura de 90—98°C, într-un pahar mai mare cu apă sau într-o baie de apă, în care se amestecă din cînd în cînd cu o vergea de sticlă. Precipitatul astfel obţinut este perfect unitar şi are culoarea mov. Se lasă să stea liniştit 5 min pentru depunerea precipitatului pe fundul paharului şi apoi se filtrează cald (la 60—80°C), printr-un creuzet de porţelan A_3 sau de sticlă $1G_3$. Ca apă de spălare se foloseşte o soluţie caldă (60—80°C) care conţine 3 g NH_4SCN şi 10 ml soluţie reactiv 2%, la un litru de apă distilată.

Pentru ca filtrarea să decurgă mai uşor, se decantează întîi soluţia, trăgînd încet la trompa de apă; după aceea cu ajutorul apei de spălare se trece în creuzet şi precipitatul.

Precipitatul se mai spală, direct în creuzet, de 5—6 ori, cu cîte 1—2 ml apă distilată, pentru a îndepărta complet excesul de NH_4SCN şi de reactiv. Apoi se spală de 3—4 ori cu cîte 1 ml amestec de 1 parte alcool absolut şi 3 părţi eter absolut şi apoi de 3 ori cu cîte 1 ml eter absolut. După uscare în exsicatorul de vid, timp de 10 minute, se cîntăreşte. $F = 0{,}10973$.

În tabela 1 sînt arătate rezultatele obţinute.

Tabela 1 *

Nr. analizei	Sol. $NiCl_2$, ml	Ni conţinut, g	$[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ cîntărit, g	Ni găsit, g	Dif., mg
1	2	0,0087	0,0800	$0{,}0087_8$	$+ 0{,}0_8$
2	2	—	0,0800	$0{,}0087_8$	$+ 0{,}0_8$
3	5	$0{,}0217_5$	0,1980	$0{,}0217_3$	$- 0{,}0_2$
4	5	—	0,1981	$0{,}0217_4$	$- 0{,}0_1$
5	5	—	0,1937	0,0218	$+ 0{,}0_5$
6	5	—	0,1974	$0{,}0216_6$	$- 0{,}0_9$
7	10	0,0435	0,3948	0,0433	$- 0{,}2_0$
8	15	$0{,}0652_5$	0,5943	$0{,}0651_9$	$- 0{,}0_6$

* Soluţia de $NiCl_2$ conţine 0,00435 g Ni/ml.

Dozarea nichelului în prezenţa altor elemente

Deoarece precipitatul de $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ este insolubil în mediu slab acid (la $pH=3—4$), nichelul poate fi precipitat cantitativ şi în prezenţa altor elemente — care nu formează hidroxizi insolubili sau sulfocianuri insolubile — în condiţiile arătate de metodă. Astfel, nichelul poate fi dozat în prezenţa elementelor: Na,K,Ca,Sr,Ba,Mg,Be,Sc,Al,Cr şi ioni NH_4^+.

Tabela 2 *

Nr. analizei	Sol. $NiCl_2$, ml	Ni conţinut, g	$[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$ cîntărit, g	Ni găsit, g	Dif., mg
1	2	0,0087	0,0796	$0{,}0087_3$	$+ 0{,}0_3$
2	2	—	0,0803	$0{,}0088_1$	$+ 0{,}1_1$
3	5	$0{,}0217_5$	0,1982	$0{,}0217_4$	$- 0{,}0_1$
4	5	—	0,1991	$0{,}0218_4$	$+ 0{,}0_9$
5	5	—	0,1978	0,0217	$- 0{,}0_5$
6	10	0,0435	0,3975	$0{,}0436_2$	$+ 0{,}1_2$
7	10	—	0,3961	0,0434,	$- 0{,}0_6$
8	15	$0{,}0652_5$	0,5950	$0{,}0652_9$	$+ 0{,}0_5$

* Soluţia de $NiCl_2$ conţine 0,00435 g Ni/ml şi mici cantităţi de săruri de Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Sc, Al, Cr

Modul de lucru este similar celui descris, cu singura deosebire că soluţia de analizat trebuie să fie *neapărat* adusă la $pH \sim 3—4$. În caz că soluţia are alt pH, se aduce la $pH \sim 3—4$ cu ajutorul unei soluţii de HCl diluat (aprox. 0,1 *n*), respectiv de NaOH diluat (0,1 *n*), adăugate picătură cu picătură şi folosind ca indicator metiloranjul sau indicatorul Universal Merck. Dacă se foloseşte ca indicator metiloranjul, iar soluţia are $pH > 4$, atunci se va adăuga HCl diluat pînă ce soluţia devine slab roşie prin adăugarea numai a unei singure picături de HCl diluat.

În tabela 2 sînt arătate cîteva rezultate obţinute pentru dozarea nichelului cînd se află în prezenţa elementelor menţionate.

Concluzii

1. S-a instituit o nouă metodă pentru dozarea gravimetrică a nichelului, sub forma combinaţiei $[Ni(C_{12}H_8N_2)_2](SCN)_2$, folosind ca reactiv precipitant clorhidratul de o-fenantrolină în prezenţa sulfocianurii de amoniu.

2. Metoda este simplă, necesită puţin timp de lucru, 1—1½ ore, şi poate fi utilizată şi atunci cînd nichelul se găseşte în prezenţa altor elemente (Na,K,Ca,Sr, Ba,Mg,Be,Sc,Al,Cr), fără a fi nevoie de vreun agent de mascare.

3. Precipitarea se face la cald; după filtrare printr-un creuzet de porţelan A_3, precipitatul se spală cu alcool şi eter absolut şi se usucă în exsicatorul de vid, timp de 10 minute. $F = 0{,}10973$.

BIBLIOGRAFIE

1. Ciugaev L., Ber. Dtsch. chem. Ges., *38*, 2 520, 1905.
2. Ciugaev L., Z. anorg. Chem., *46*, 144, 1905.
3. Soule B. A., J. Am. Chem. Soc., *47*, 981, 1925; C. A. *19*, 1 548, 1925.
4. Feigl F., Christiani-Kronwald A., Z. anal. Chem., *65*, 341, 1925; C. A. *19*, 1833, 1925.
5. Chatterjee R., J. Indian Chem. Soc., *15*, 608, 1933; C. A., *33*, 2 841, 1939.
6. Funk H., Ditt M., Z. anal. Chem., *93*, 241, 1933; C. A. *27*, 4 497, 1933.
7. Grossman H., Schück B., Chem. Ztg., *31*, 535, 1907; C. A. *2*, 241, 1908.
8. Berg R., Z. anal. Chem., *76*, 195, 1929.
9. Spacu G., Dick J., Z. anal. Chem., *71*, 442, 1927; C. A. *21*, 3 851, 1927.
10. Dick J., Ristici J., Bul. Acad. R.P.R., Studii şi cercetări, Baza Timişoara, Seria Şt. chimice, *4*, nr. 3—4, 87, 1957.
11. Pirtea D., Dumitrescu Gh., Melencu N., Bul. Acad. R.P.R., Studii şi cercetări de chimie, t. III, nr. 3—4, 237, 1955.
12. Pirtea Th., Revista de Chimie, v. *12*, nr. *2*, 1961.
13. Pirtea Th., lucrare sub tipar.

Leferdiţva 16744/3/62

CROMATOGRAFIE EXPERIMENTALĂ DE GAZE

III. INSTALAŢIE DE CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ

D. Săndulescu

În linii generale, instalaţia de cromatografie de gaze a fost descrisă în primul articol din această serie. O asemenea instalaţie completă este reprezentată în fig. 1; părţile ei componente pot fi grupate în modul următor:

1. Aparate pentru obţinerea şi măsurarea unui curent de gaz purtător pur cu debit constant (partea notată în fig. 1 cu linii groase şi săgeţi).

2. Dispozitive pentru introducerea şi măsurarea cantităţii de probă introduse (gaze sau lichide) (*P*).

3. Coloana de separare (*C*).

4. Termostatul cu dispozitiv de termostatare (*T*) (linii întrerupte în fig. 1).

5. Detectorul (*D*) cu circuitele electrice de alimentare (*A*), înregistrare (ϑ) şi integrare ($\int$) (haşurat în figura 1).

6. Dispozitive speciale pentru prinderea fracţiunilor separate, în vederea examinării ulterioare pentru identificarea componenţilor necunoscuţi (la spectrometrul de masă, U.V., U.R. etc.) (*p*).

Instalaţia schematizată în fig. 1 este o formă completă; în multe scopuri analitice poate fi folosită şi

o instalaţie simplificată în care debitul de gaz poate fi reglat manual, coloana şi detectorul pot funcţiona la temperatura camerei (în general, pentru lichide cu puncte de fierbere sub 60°C) iar fracţiunile separate pot fi detectate prin mijloace obişnuite unui laborator de analize chimice. Automatizarea detec-

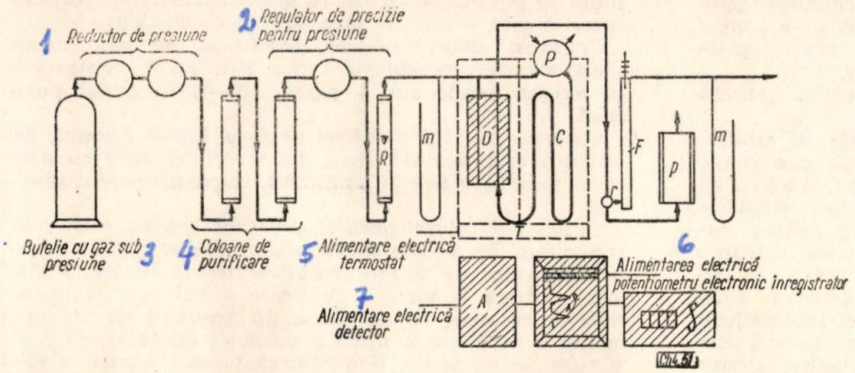


Fig. 1. Instalaţie completă pentru cromatografie de gaze (cromatograf de gaze sau fractometru de gaze şi vapori).

tării şi introducerea automată a probei în cromatograful de gaze reprezintă avantaje deosebit de importante care trebuie asigurate — în limita posibilităţilor laboratorului — în special pentru controlul continuu al unui proces industrial.

Prezentul articol are scopul de a expune unele date principale legate de gazul purtător (natura, presiunea, viteza) şi de prinderea fracţiunilor separate din curentul de gaz purtător la ieşirea din instalaţie.

Faza mobilă

1. Gazul purtător

A. *Natura gazului purtător.* În mod obişnuit este întrebuinţat ca gaz purtător unul dintre următoarele gaze: hidrogen, heliu, azot, argon, bioxid de carbon, amestec H_2 : N_2 (3 : 1).

Criteriile de alegere a gazului purtător sînt, în ordinea importanţei, următoarele:

a) Analiza unei probe care conţine unul dintre gazele enumerate exclude utilizarea acestuia ca gaz purtător.

b) Funcţionarea detectorului — descris în continuare — impune utilizarea unor anumite gaze purtătoare.

c) Sensibilitatea detectorului este legată de natura gazului purtător; în cazul celor mai obişnuiţi detectori diferenţiali, bazaţi pe conductibilitate termică, este indicată din punctul de vedere al sensibilităţii utilizarea gazelor uşoare (H_2, He).

d) În cazul detectorilor de conductibilitate termică, utilizarea gazelor uşoare (H_2, He) simplifică la maximum interpretarea cantitativă a cromatografiei.

e) Natura fazei staţionare — de exemplu coloanele cu glicol şi azotat de argint, care este redus rapid de hidrogen, chiar la temperatura obişnuită — impune uneori utilizarea unui gaz chimic inert — azot, argon, heliu.

f) În unele cazuri, gazul purtător poate reacţiona cu componenţii probei de analizat (de exemplu hidrogenul poate reacţiona cu CO_2, O_2, hidrocarburi nesaturate).

g) Eficacitatea coloanei exprimată prin numărul de talere teoretice (N) este mai mare în cazul gazelor mai grele (N_2, Ar, CO_2).

h) Utilizarea hidrogenului ca gaz purtător poate provoca explozii; din această cauză, manipularea trebuie făcută cu atenţie.

i) Utilizarea coloanelor cu împachetare densă (umplutură cu granulaţie fină) impune utilizarea ca gaz purtător a hidrogenului care, în comparaţie cu celelalte gaze, are viscozitatea mică, şi deci rezistenţa la trecerea prin coloană este mai mică.

j) Costul gazului purtător nu intră, în general, în discuţie în cazul hidrogenului, azotului, bioxidului de carbon. Consumul se ridică la valoarea maximă de 6 l/h.

În cadrul prezentului articol vor fi discutate numai cîteva dintre aceste consideraţii; în cadrul unui articol următor vor fi prezentate datele necesare înţelegerii legăturii dintre funcţionarea şi caracteristicile detectorului şi natura gazului purtător.

Efectul naturii gazului purtător asupra analizei cromatografice se interpretează prin ecuaţia înălţimii echivalente a talerului teoretic prezentată anterior (partea II-a), scrisă sub o formă simplificată:

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu.$$

Această ecuaţie arată că întinderea vîrfurilor de eluţie (mărirea bazelor w) este funcţie de natura gazului purtător prin intermediul coeficientului de difuziune D_g ($B = \gamma D_g$) a componentului în gazul purtător. Acest coeficient poate fi calculat cu ajutorul unei ecuaţii semiempirice (Manualul inginerului chimist, vol. IV, p. 934. Ed. tehnică, 1954), de forma (amestec binar 1—2):

$$D_{12}\left(\frac{cm^2}{s}\right) = 0{,}0043\,\frac{T^{3/2}}{p\,(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})}\sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}$$

în care:

p este presiunea totală, at;

V — volumele molare la temperatura normală de fierbere, cm^3/mol;

M_1 şi M_2 — masele moleculare.

În tabela 1 (Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1894, Ed. tehnică, 1952) se găsesc cîteva date care pot servi pentru o comparaţie imediată. Difuziunea

Tabela 1

COEFICIENŢII DE INTERDIFUZIE A BENZENULUI ÎN GAZE

Component 1	Temperatura, °C 2	D_{12} cm²/s 3 în H_2	4 în aer	5 în CO_2
Benzen 6	0	0,294	0,0751	0,0527
	45	0,3993	0,1011	0,0715

în hidrogen este de 3—4 ori mai rapidă decît în azot; din punctul de vedere al difuziunii longitudinale (întinderea vîrfurilor de eluţie) este deci reco-

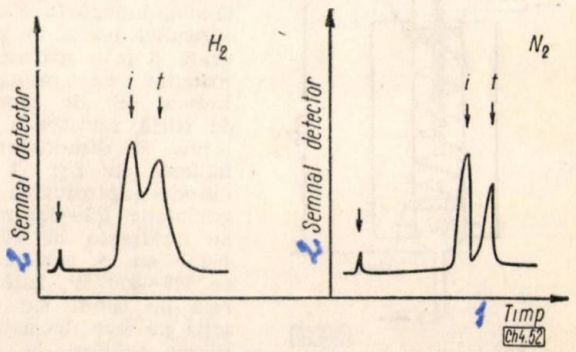


Fig. 2. Cromatograma alcoolului *i*-propilic şi *t*-butilic: Coloana: dioctilftalat pe cărămidă refractară; temperatura 70°C.

mandabilă utilizarea azotului sau a bioxidului de carbon, atît timp cît nu intervin alte considerente.

Figura 2 reprezintă cromatogramele alcoolului izopropilic şi alcoolului *t*-butilic, obţinute cu două gaze

purtătoare — H_2 şi N_2 — în condiţii identice de funcţionare a instalaţiei.

Considerînd că valoarea coeficientului B este proporţională cu D_g (constanta γ este funcţie de structura mediului poros şi are valori cuprinse în intervalul 0,5...1,0), iar celelalte valori fiind constante, pot fi trasate curbele h—u (fig. 3).

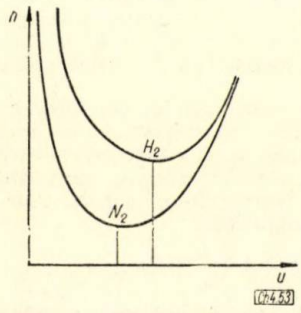


Fig. 3. Efectul naturii gazului asupra curbei h—u.

Valorile calculate pentru B sînt (la $p = 1$ at) :
0,05...0,1 cm^2/s pentru N_2, Ar, CO_2
0,2...0,4 cm^2/s pentru H_2, He.

Experienţa a confirmat această prevedere a teoriei. Se observă că poziţia curbei depinde de natura gazului ; valoarea vitezei optime este mai mare la H_2 şi scade odată cu ridicarea masei moleculare a gazului purtător ; eficacitatea gazelor uşoare faţă de gazele cu masă moleculară mai mare este redusă. Diferenţele sînt importante numai în domeniul vitezelor mici ; la viteze mari, efectul naturii gazului asupra eficacităţii este practic neglijabil.

Trebuie remarcat că în condiţiile reale de funcţionare ale coloanei valoarea coeficientului D_g, nu poate fi corect calculată, deoarece presiunea variază de-a lungul coloanei ; se poate admite că difuzivitatea D_g este proporţională cu inversul rădăcinii pătrate a masei moleculare a gazului. Pentru condiţii identice se poate scrie :

$$h = m + \frac{n}{\sqrt{M}} .$$

B. *Purificarea gazelor purtătoare.* Hidrogenul, azotul, argonul sînt obţinute direct din buteliile sub presiune ; bioxidul de carbon se obţine prin sublimarea zăpezii carbonice (preparate din butelii) sau din reacţia între carbonat de calciu şi acid clorhidric. El nu trebuie să conţină deloc aer.

În general, puritatea gazelor fabricate industrial este suficientă în scopul analizei cromatografice ; în unele cazuri, cînd componenţii analizei sînt sensibili faţă de apă sau de oxigen — cum este cazul analizei cromatografice de silani — gazele trebuie purificate. Îndepărtarea oxigenului se poate face pe catalizator „deoxo", atunci cînd dispunem de acest catalizator sau de posibilităţi de preparare. O bună îndepărtare a oxigenului poate fi realizată şi prin utilizarea oxidului de mangan. Într-un tub de reacţie de sticlă rezistentă de forma şi dimensiunile indicate în fig. 4 se introduce piroluzită de granulaţie 1,5—3,0 mm. Se încălzeşte la 300—400°C cu o rezistenţă de 500—800 W, înfăşurată pe tubul de reacţie pe fire de asbest şi cu brăţări la capete ; tubul este prevăzut cu manta de sticlă şi cu termocuplu. Se trece cu atenţie hidrogen prin reactor ; în momentul începerii reacţiei de reducere a piroluzitei se întrerupe încălzirea exterioară (deplasarea zonei de reacţie puternic exotermă poate fi urmărită). Trecerea hidrogenului continuă pînă cînd în curentul de gaz, la ieşire, nu se mai observă condensare de apă. Masa activă trece de la culoarea neagră iniţială la verde închis ; trecerea azotului sau argonului continuă la rece, pînă la îndepărtarea hidrogenului (în cazul cînd se lucrează cu azot sau argon). Reacţia de eliminare a oxigenului din curentul de gaz are loc la rece şi tubul se păstrează închis, în absenţa aerului ; regenerarea masei active se face în curent de hidrogen.

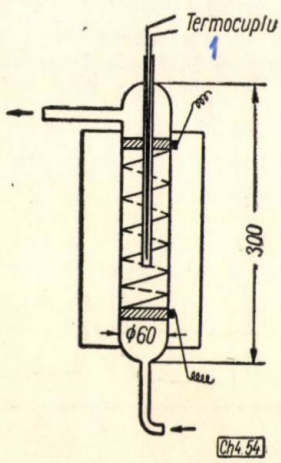


Fig. 4. Tub de reacţie pentru îndepărtarea oxigenului.

Conform determinărilor efectuate în laboratorul spectrografie-cromatografie din ICECHIM, conţinutul în oxigen scade sub 1 p.p.m. (10^{-6}) în gazul purificat.

Uscarea gazului purtător se face într-o coloană de uscare (lungimea 300 mm, diametrul 50 mm) cu silicagel indicator sau cu anhidron, după procedeul obişnuit.

C. *Efectul vitezei gazului purtător asupra separării.* Din punct de vedere al eficacităţii coloanei (al numărului maxim de talere teoretice) teoria indică o valoare optimă a vitezei. Deoarece gazul este compresibil în coloană, se stabileşte un gradient de viteză ; numai o porţiune limitată a coloanei operează cu maximum de eficienţă. Schimbarea vitezei liniare a gazului prin coloană depinde de valorile presiunilor la intrare şi ieşire. Figura 5 ilustrează efectul vitezei gazului asupra eficacităţii coloanei în cazul analizei unui amestec de ciclohexanol-ciclohexanonă. Se remarcă imediat posibilitatea optimă de separare a celor două substanţe : 60 ml/min.

D. *Efectul presiunii asupra separării.* Conform ecuaţiei indicate, influenţa presiunii este uşor de înţeles :

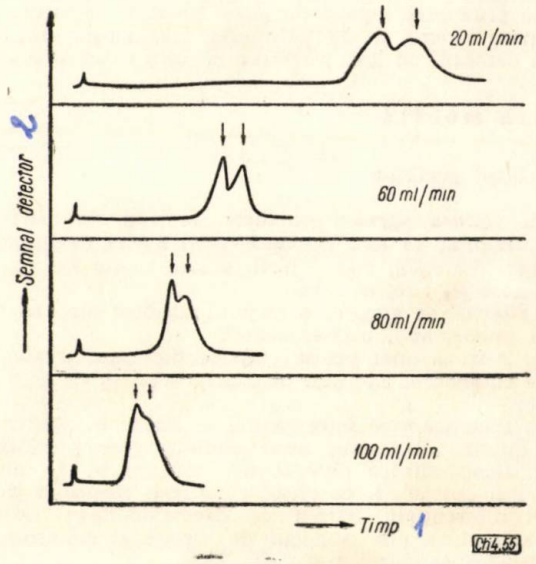


Fig. 5. Efectul vitezei gazului purtător asupra separării :
Coloana : NaCl + p-izooctilfenol polietoxilat (n=20) ; temperatura : 145°C ; gaz purtător : H_2.

mărirea presiunii micşorează coeficientul de difuziune (şi înălţimea h), deci măreşte eficacitatea coloanei. Creşterea vitezei gazului (şi deci reducerea timpului de analiză) poate fi realizată prin mărirea presiunii de intrare (p_i) sau prin micşorarea presiunii de ieşire (p_e), separat sau concomitent.

Efectul acestor modificări ale presiunilor de lucru se studiază cu ajutorul ecuaţiilor prezentate în partea a II-a ; dacă debitul de gaz (măsurat în condiţii normale de presiune) este D — corespunzător presiunilor p_e şi p_i — pentru o modificare a condiţiilor la p'_e şi p'_i se obţine debitul :

$$D' = D\frac{p_e}{p'_e} \cdot \frac{(p'_i)^2 - (p'_e)^2}{(p_i)^2 - (p_e)^2} .$$

Timpul necesar gazului pentru parcurgerea coloanei în noile condiții rezultă din relația :

$$t' = t \cdot \frac{D}{D'} \cdot \frac{j}{j'}$$

Tabela 2 cuprinde efectul modificărilor presiunilor de intrare și ieșire. Se observă că ridicarea presiunii de intrare are drept efect scăderea timpului de

Tabela 2
EFECTUL MODIFICĂRILOR PRESIUNII DE LUCRU

p_i (at)	1	1	1,15
p_e (at)	0,25	0,1	0,25
D	D	$D' = 2{,}64\,D$	$D' = 1{,}34\,D$
t	t	$t' = 0{,}91\,t$	$t' = 0{,}847\,t$
Raportul între viteze la ieșire și intrare	4	10	4,6

staționare a gazului în coloană ; la scăderea presiunii de ieșire, viteza prezintă o creștere relativ neglijabilă.

Fixarea presiunii de lucru trebuie să corespundă, din acest punct de vedere, unei presiuni mari la intrare, care să permită obținerea unui h cît mai apropiat de valoarea optimă (și un raport între vitezele de intrare și ieșire cît mai apropiat de unitate, ceea ce arată o funcționare în condiții de eficacitate optimă a întregii coloane).

În cazul cînd se lucrează cu o presiune mică la intrare, curba h—u arată că valoarea lui h crește (eficacitatea scade).

Trebuie remarcat că viteza de deplasare a componenților în coloana cromatografică pentru un debit dat al gazului purtător este funcție numai de coeficientul de distribuție și nu de presiunea absolută a gazului. Astfel, ori ce comparație între distilarea în vid și c.g. este greșită ; micșorarea presiunii la ieșirea din coloană are ca efect creșterea sensibilității detectorului prin mărirea concentrației componenților în curentul de gaz eluant. În general, nu este necesară scăderea presiunii la ieșirea din coloană (cu o pompă de vid).

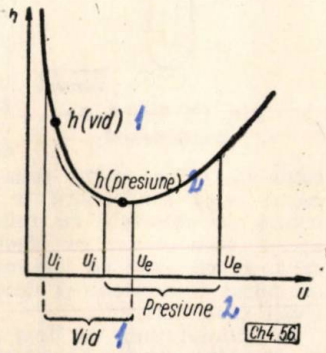


Fig. 6. Efectul presiunii de lucru asupra eficacității coloanei de separare.

În încheierea acestor considerații trebuie subliniat încă odată că valorile coeficienților B și C din ecuația cunoscută a înălțimii h se referă la anumite condiții locale din coloană, între $x = 0$ și $x = L$. Pentru calculul corect al lui h trebuie ținut seamă de efectul gradientului de presiune de-a lungul coloanei. Pentru noua valoare $[h]$ se poate scrie următoarea expresie :

$$[h] = \frac{\int_0^L \mathrm{d}x \int h \left(\frac{p}{p_e}\right)^2 \mathrm{d}x}{\left[\int \left(\frac{p}{p_e}\right) \mathrm{d}x\right]^2},$$

în care h se înlocuiește cu valoarea locală în punctul x cu presiunea p, rezultată din ecuația cunoscută.

E. *Controlul curgerii gazului.* Variațiile debitului de gaz purtător trebuie să fie $< \pm 0{,}2\%$, pentru ca erorile analizei să se mențină $< \pm 0{,}5\%$.

În cazul detectorilor obișnuiți, cu conductibilitate termică, deviațiile influențează sensibilitatea și deci răspunsul detectorului, ceea ce are ca efect falsificarea rezultatelor cantitative. Pe de altă parte, identificarea componenților — pe baza volumelor de reținere (debit x timp) — poate conduce la concluzii false. O valoare riguros constantă a debitului se impune numai într-o anumită determinare ; controlul se referă la menținerea lui în limitele acceptabile indicate, în decursul unei singure determinări.

Între condițiile de lucru corespunzătoare diferitelor determinări abaterile admise pot fi mai ridicate atît timp cît se utilizează o substanță etalon la care se raportează toate rezultatele referitoare la ceilalți componenți.

Debitul de gaz poate fi relativ ușor controlat cu robinetele reductoare de presiune obișnuite cu membrană ; funcționarea lor este simplă (fig. 7). Din

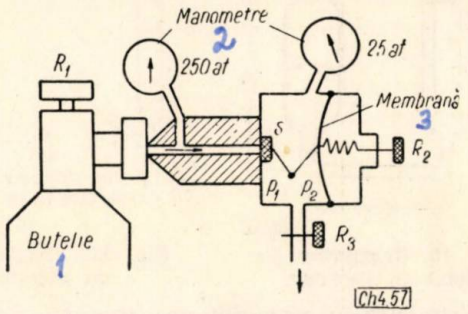


Fig. 7. Reductor de presiune cu două trepte.

butelia cu presiune ridicată (pînă la 120 at) gazul trece — prin robinetul R_1 și supapa s — în spațiul cu presiune redusă. La o presiune prea mare, membrana elastică (de cauciuc sau metalică) poate închide mai mult sau mai puțin supapa s prin pîrghiile p_1 și p_2.

Prin intermediul resortului metalic, robinetul R_2 reglează întinderea inițială a membranei elastice în funcție de valoarea presiunii necesare la ieșire ; robinetul R_3 reglează debitul.

După o montare potrivită la buteliile de H_2, Ar, N_2 poate fi folosit reductorul de presiune pentru oxigen. Hidrogenul trebuie manipulat cu cea mai mare atenție. *Reductorul utilizat la hidrogen nu se mai folosește la buteliile cu oxigen decît după demontarea completă.*

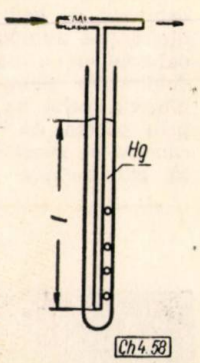


Fig. 8. Supapă cu mercur.

Un reductor de presiune bun permite în general menținerea presiunii constante ; în cazul cînd este necesară o mai bună reglare, se va folosi după reductor un regulator automat de debit sau un ventil cu ac (în special dacă coloana are o rezistență mică la trecerea gazului). Rezultate bune se pot obține cu un reductor (sau un ventil cu ac) și cu o supapă de mercur (fig. 8) a cărei înălțime l, variabilă, stabilește presiunea de lucru. Mercurul și gazul trebuie de asemenea manipulate cu multă atenție, într-o cameră bine ventilată.

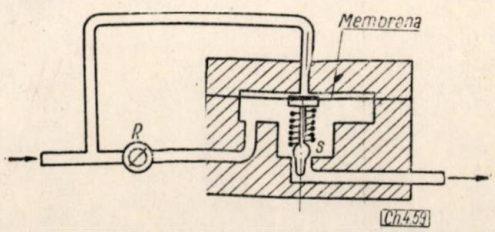


Fig. 9. Regulator diferențial de debit.

Rezultate foarte bune se obțin cu ajutorul unui regulator diferențial de debit construit conform schemei din figura 9. R este un ventil cu ac care pro-

voacă o diferență de presiune între membrană și supapa *s*, permițînd reglarea automată a debitului.

În figura 10 este schițat un dispozitiv ușor de improvizat. *R* este un ventil cu ac. La început, ventilul

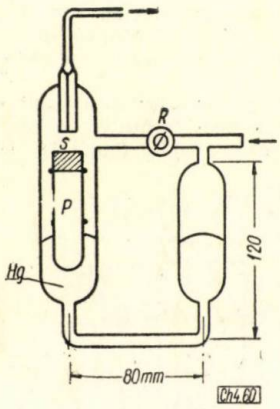


Fig. 10. Regulator de debit cu mercur.

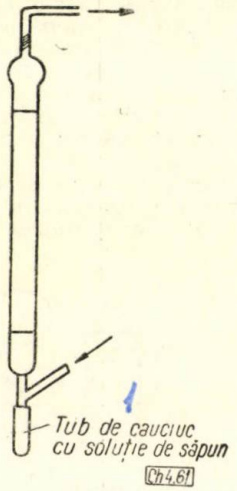


Fig. 11. Debitmetru cu săpun.

cu ac este închis; prin ridicarea presiunii, plutitorul de sticlă cu cap de cauciuc *P* se ridică, închizînd orificiul *s*. Prin deschiderea ventilului cu ac *R*, presiunea din cele două brațe ale tubului *U* se echilibrează și plutitorul deschide orificiul *s*. Se potrivește deschiderea lui *R* pînă la atingerea presiunii necesare alimentării coloanei. Pentru un control mai bun al debitului de gaz se recomandă utilizarea unui vas tampon de aproximativ 5 l sau a unor tuburi de 25—30 ml legate între ele prin tuburi capilare (sînt suficiente 4—6 tuburi de acest fel).

Pentru măsurarea exactă a presiunii gazului se întrebuințează manometre simple cu mercur. Controlul debitului de gaz se poate face printr-un manometru diferențial montat la capetele coloanei sau printr-un debitmetru cu bule de săpun (fig. 11). Un astfel de debitmetru poate fi cu ușurință construit dintr-o biuretă veche cu repere la 10 și 20 ml; gazul intră prin partea de jos și, la o apăsare a tubului de cauciuc al rezervorului cu soluție de săpun, se ridică cîteva bule care permit măsurarea volumului de gaz. Se cronometrează timpul de trecere a unei bule între două repere. Soluția de săpun este oprită în partea de sus de o bucată de sugativă sau vată de sticlă. Pentru calculul debitului volumul citit trebuie calculat la presiunea atmosferică, ținînd seamă de presiunea de vapori a soluției de săpun (practic egală cu a apei) la temperatura de lucru. Debitul de gaz la intrarea în coloană poate fi măsurat cu un rotametru.

Dacă se lucrează cu presiune de ieșire mai mică decît presiunea atmosferică (cu pompă de vid) este necesar și la ieșire un regulator de presiune automat.

2. Dispozitive pentru prinderea fracțiunilor separate

Aceste dispozitive se utilizează pentru identificarea unor componenți necunoscuți în proba de analiză. Un dispozitiv simplu pentru prinderea componenților puri separați cromatografic este compus dintr-o trapă de forma indicată în figura 12, răcită cu azot lichid. Se pot reține cantitativ lichide cu punct de fierbere pînă la —120°C, dacă debitul de gaz purtător nu depășește 15—20 ml/min.

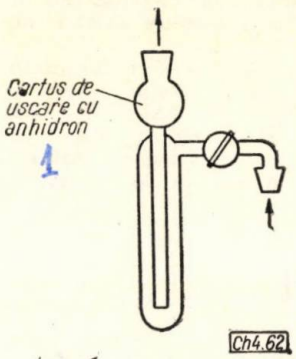
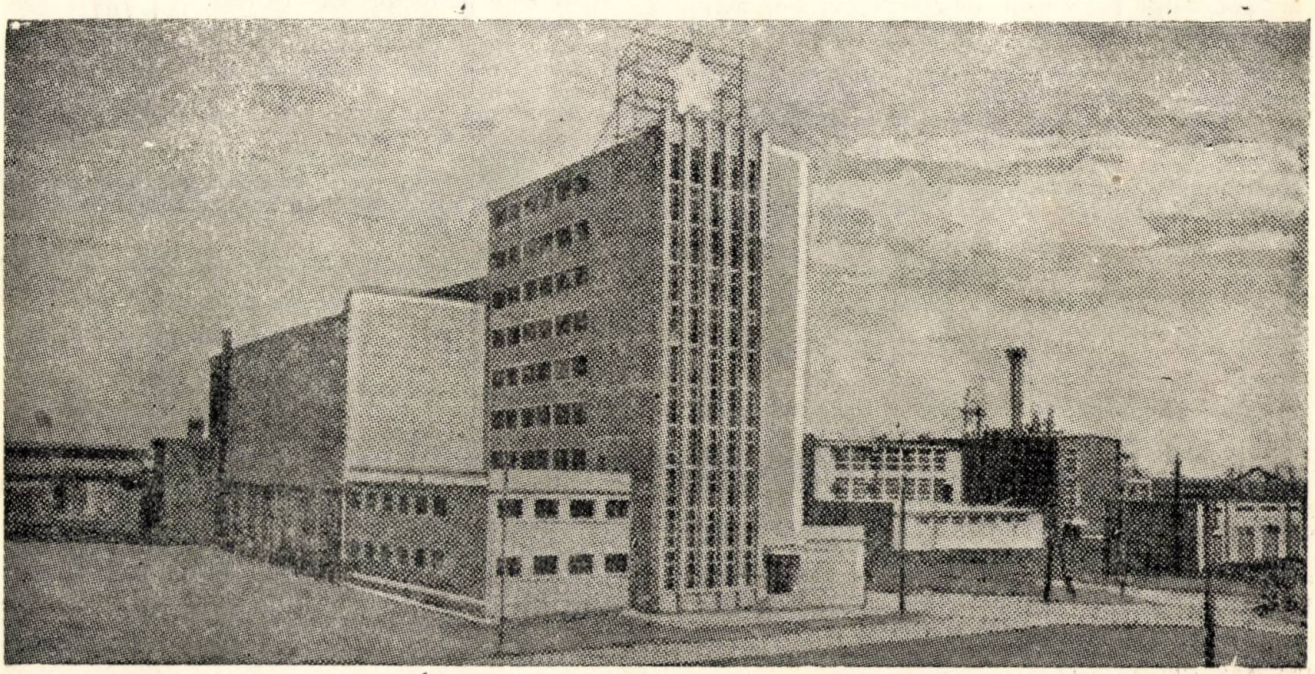


Fig. 12. Trapă de condensare.

Din trapa de condensare, componentul este trecut în celula de identificare (de exemplu prin absorbție în U.R.), după îndepărtarea gazului și aerului la 0,5—1 mm col Hg, prin încălzire în apă. Cu o celulă de absorbție de 64 ml, cu lungimea 12,5 cm, au putut fi astfel identificați prin absorbție în U.R. 5 micromoli. Într-un procedeu perfecționat, gazul purtător cu componentul separat sau componentul separat după condensare în trapă este trecut într-o celulă de absorbție cu reflecție multiplă pe oglinzi aurite, ceea ce are ca efect o lungime de absorbție de 1 m, cu toate că volumul celulei este de 22 ml; au putut fi decelate și determinate cantitativ impurități pînă la 0,50%.

În ultimul timp au fost construite celule speciale de absorbție pentru cantități foarte mici de lichid de ordinul 2—10 μ l.

Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești.



NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

În ultimul timp, datorită rezistenței față de agenții chimici și rezistenței la îmbătrînire, silicon cauciucul a devenit un material foarte solicitat și a început să fie fabricat la nivel industrial. Materia primă de bază — dimetildiclorsilanul, $(CH_3)_2\ SiCl_2$ — se obține prin acțiunea clorurii de metil asupra siliciului, în prezența cuprului drept catalizator. Produsul rezultat este supus — cu precauție — distilării, și apoi tratat cu apă pentru a hidroliza — operație premergătoare polimerizării :

$$n\ (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{nH_2O} \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ CH_n \end{array}\right]_n + + nHCl$$

După separarea acidului clorhidric prin neutralizare cu hidroxid de sodiu și eliminarea sării prin filtrare, masa de reacție conținînd siloxani este distilată într-o coloană, la presiune atmosferică, și apoi polimerizată cu ajutorul unui catalizator, la temperaturi între 100 și 200°C. După polimerizare, silicon cauciucului i se adaugă materiale de umplutură, coloranți, agenți de vulcanizare și se prelucrează în produse finite.

★

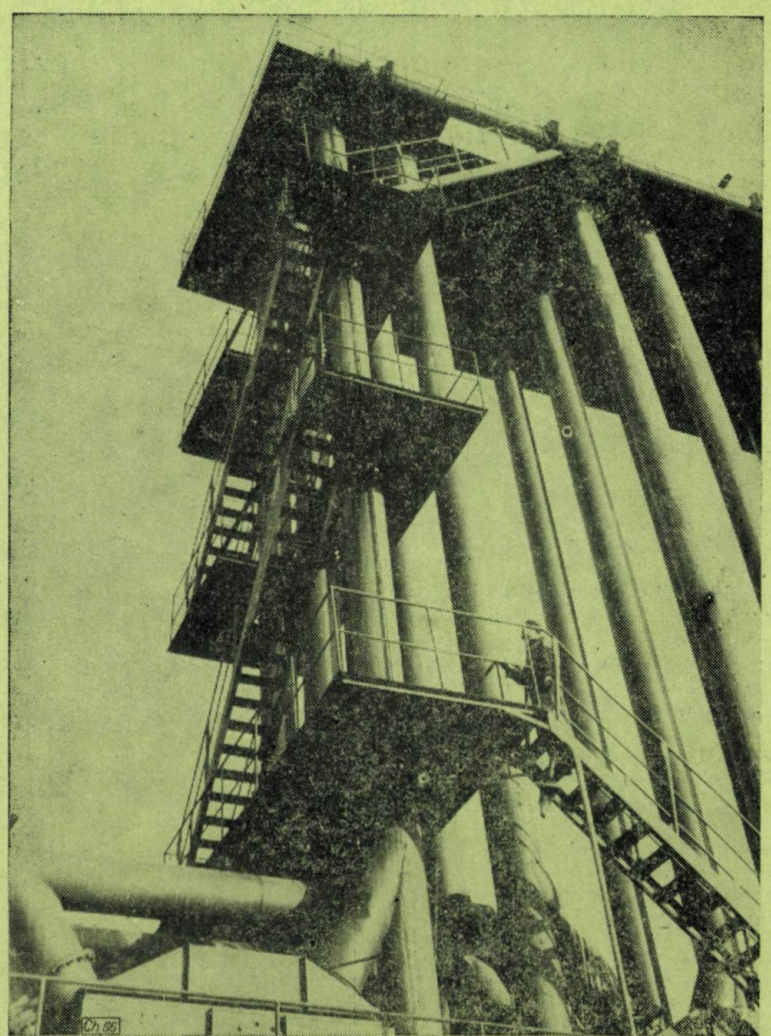
Pentru mărirea randamentului în fabricarea difenilului prin încălzirea vaporilor de benzen la 750—850°C, un nou procedeu preconizează reciclarea polifenililor și a produselor cu puncte de fierbere mai ridicate decît difenilul. Produsele de reciclaj se adaugă în proporție de 8—13% față de cantitatea de benzen pusă în lucru.

★

Pentru obținerea fenolului și a ciclohexanonei din ciclohexilbenzen, acesta este preparat prin condensarea ciclohexenei cu benzen, în prezența acidului sulfuric concentrat. Dacă temperatura de lucru nu depășește 125°C, oxidarea ciclohexilbenzenului în fază lichidă cu ajutorul oxigenului la ciclohexil benzenhidroperoxid are loc cu randament de 99% față de cantitatea de oxigen absorbită ; la temperaturi mai ridicate se formează produse de descompunere. Chiar la temperaturi mai scăzute se formează mici cantități de acizi organici, care tind să scindeze hidroperoxidul format. Pentru a evita acest fenomen se adaugă ca stabilizant ~ 1% carbonat de calciu. Prezența sărurilor organice de cupru — care măresc sensibil viteza de oxidare a ciclohexilbenzenului — duce în același timp și la descompunerea produsului la bioxid de carbon și apă, așa încît sporul efectiv de hidroperoxid de ciclohexilbenzen realizat prin folosirea lor este minim. Descompunerea hidroperoxidului de ciclohexilbenzen în fenol și ciclohexanonă se realizează în condiții optime cu ajutorul unui amestec de acid sulfuric și fosforic, la temperaturi variind între 15 și 20°C ; randamentul în fenol și în ciclohexanonă este de 79% față de hidroperoxid.

★

Tendințele noi în construcția cuptoarelor de carbid se concretizează prin mărirea capacității de producție și prin realizarea de instalații închise în vederea recuperării gazelor rezultate. Unul dintre cuptoarele recent construite produce zilnic 285 t carbid pentru o putere a transformatorului de 43 500 kVA. Acest cuptor, închis, este prevăzut cu un dispozitiv rotativ, care îmbunătățește condițiile de formare a



Uzina „21 Decembrie". Instalația Wälz — răcitor tubular.

carbidului printr-o mai bună degazeificare a masei de reacție ; astfel se creează condiții de topire mai uniforme, consumul de energie electrică este redus iar durata de utilizare a căptușelii cuptorului este prelungită datorită uniformității de solicitare.

Cuva cuptorului este formată dintr-o tolă de oțel sudată, de formă ușor conică, căptușită cu cărămizi refractare de aceeași formă. Capacul cuptorului, căptușit în interior cu cărămizi refractare, este prevăzut cu conducte în care circulă apă de răcire. Capacul asigură o perfectă etanșeitate la gazele care se formează în cuptor. Pentru asigurarea etanșeității în zonele de introducere a electrozilor în capac se folosește fie închiderea etanșă hidraulică, fie închiderea etanșă uscată, asigurată cu ajutorul unor cilindri construiți în acest scop. Capacul cuptorului poate fi ridicat cu ajutorul unui dispozitiv electric, care permite accesul în interior în cazul reparațiilor sau intervențiilor la ruperea electrozilor. La partea superioară, fiecare electrod este prins cu ajutorul unui dispozitiv în formă de clește, care permite montarea plăcilor de contact ale circuitelor electrice în așa fel încît să fie asigurată trecerea curentului electric fără a se produce deformarea electrozilor. Pentru evitarea acestui neajuns cuptorul este prevăzut cu dispozitiv hidraulic telecomandat care asigură presiunea uniformă pe electrozi. Tot cu ajutorul acestui dispozitiv se realizează și deplasarea electrozilor spre interiorul cuptorului. Pentru reducerea pierderilor de energie prin inducție și pentru micșorarea riscului de rupere a electrozilor, plăcile de contact dintre circuitele electrice și electrozi sînt montate pe electrozi cît mai jos posibil, reducîndu-se astfel lungimea liberă a acestora. Alimentarea cu materii prime se face continuu, în silozuri ale căror guri de evacuare au dimensiuni variabile : în acest mod, cuptorul poate fi încărcat variabil, proportional cu disponibilul de energie electrică din perioada respectivă.

★

Dacă este foarte fin măcinat, talcul poate fi adăugat în cauciucurile pentru fabricarea anvelopelor, deoarece mărește acțiunea negrului de fum. Prin adăugarea unei părți de talc la patru părți negru de fum se obțin cauciucuri cu rezistență superioară la tracțiune și alungire celor care conțin numai negru de fum. Adaosul de talc foarte fin măcinat înlesnește și prelucrarea cauciucului, micșorînd cheltuielile legate de această operație. Acțiunea talcului se explică prin ruperea structurii de lanț a negrului de fum și dispersarea acestuia în masa de cauciuc sub formă de particule foarte fine.

Prin dubla descompunere a triclorurii de alchil silan hidrolizate și a tetraclorurii de titan în soluție apoasă alcalină, urmată de condensarea monomerului în tetramer, în U.R.S.S. au fost obținuți noi polimeri organici titanosilicici. Rășinile obținute sînt de culoare galben deschis, dure, casante, și au aspect sticlos. Ele sînt solubile în solvenți organici ; nu se topesc nici la 500°C, prin încălzire pierzîndu-și însă parțial sau total solubilitatea. Astfel, polititan-o-metilsiloxanul încălzit la 150°C timp de o oră pierde solubilitatea în acetonă; polititanetilsiloxanul rămîne solubil în toluen și tetraclorură de carbon după încălzire la 200°C, două ore, sau la 300°C, 15 min.

★

Premiul Nobel pentru chimie pe anul 1960 a fost decernat profesorului Libby, care cu 15 ani în urmă a emis ipoteza că transformarea azotului în carbon 14 s-ar produce în atmosferă la înălțimi foarte mari, sub efectul bombardamentului radiațiilor cosmice primare. Cercetările efectuate în ultimul timp au dovedit că se formează circa 2,4 atomi de C_{14}/s/cm^2 de suprafață a globului. Datorită acestui fenomen, întregul regn vegetal conține C_{14} — și, prin consumul acestuia, și regnul animal. Timpul de înjumătățire a C_{14} fiind stabilit la 5000,5 ani și ținînd seamă de faptul că prin moartea ființelor vii ciclul C_{14} se întrerupe, vîrsta unei fosile poate fi stabilită prin determinarea cantității de C_{14} pe care o conține.

★

Institutul de cercetări pentru industria de anvelope din U.R.S.S. a constatat că altaxul — disulfura de di-2-benzotiazol — are o acțiune vulcanizantă specifică asupra cauciucurilor butadienstiren și butadiensodiu. Folosirea altaxului permite reducerea sulfului la $<1\%$; de asemenea, nu mai este necesară folosirea unui accelerator de vulcanizare, altaxul singur, datorită structurii sale, formînd punți suplimentare. Cauciucurile vulcanizate cu altax prezintă mai mare rezistență la căldură.

★

Progresele realizate recent în industria aluminiului se bazează pe reducerea electrocorindonului sau a aluminei în cuptor electric, în prezența carbonului, cu separaea aluminiului din amestecul metal-carbură de aluminiu și reciclarea carburii. Încercările au fost începute în cuptoare de 120 kVA și continuate în cuptoare de 700 și 3 000 kVA. În prezent sînt în construcție, cu titlu experimental, cuptoare industriale de 10 000—20 000 kVA, pentru definitivarea tuturor parametrilor procesului. Aluminiul obținut pe această cale are puritatea normală, conținutul de titan fiind însă mult mai redus decît în aluminiul obținut prin procedeul clasic.

★

Un nou procedeu continuu pentru fabricarea ureei permite obținerea acesteia în condiții atît de avantajoase încît i se întrevede o largă utilizare ca îngrășămînt. Procedeul constă în reciclarea soluției de carbamat, care permite utilizarea completă a amoniacului și a bioxidului de carbon folosite inițial. Întrucît la reciclare este folosită o cantitate foarte mică de apă, soluția de uree obținută înainte de evaporare este foarte concentrată. Prin valorificarea rațională a căldurii de reacție, noul procedeu consumă mai puțin abur decît cele cunoscute.

★

Utilizările din ce în ce mai largi ale cloritului de sodiu—ca agent de albire în industria textilă (în special pentru fibrele sintetice), în industria celulozei, a uleiurilor vegetale, a grăsimilor și a cerurilor, ca și la sterilizarea apei — a impus construirea unor instalatii industriale moderne pentru obținerea lui. O astfel de instalatie recent construită — care a folosit la confecționarea utilajelor sticlă, mase plastice, ceramică, oțeluri inoxidabile și titan — cuprinde patru secții.

Secția pentru fabricarea cloratului de sodiu constă într-o baterie de celule electrolitice montate în serie și alimentate — cu ajutorul unui redresor de germaniu — cu curent de 6 000 A. În celule se introduce continuu soluție de clorură și clorat de sodiu, care prin trecere se îmbogățește în clorat, degajînd hidrogen, care este captat. După adăugarea unei cantități corespunzătoare de clorură de sodiu o parte din soluție este reintrodusă în circuit, iar restul este trecut la fabricarea bioxidului de clor.

În secția pentru producerea bioxidului de clor, o parte din soluția de clorură-clorat de sodiu este amestecată cu acid clorhidric și trecută, prin cădere liberă, în vase așezate în cascadă, în contracurent cu aerul care antrenează clorul și bioxidul de clor rezultat din reacție. Amestecul clor-bioxid de clor-aer este trecut printr-un absorber, în care bioxidul de clor este reținut ; printr-un turn de absorbție cu hidroxid de sodiu amestecul de clor-aer este trecut în secția de hipoclorit, unde se formează hipoclorit de sodiu soluție 14—15%. Bioxidul de clor separat este trecut într-un vas de reactie care conține soluție de hidroxid de sodiu și apă oxigenată ; aici se formează o soluție apoasă de clorit de sodiu, care este apoi concentrată pentru obținerea cloritului de sodiu anhidru. Acesta se prezintă sub formă de pulbere cristalină cu concentrația 80%.

R. Vasiliev, M. Mangu, E. Sişman: **O nouă metodă de dozare a Rivanolului în mediu neapos**

Sub denumirea de Rivanol, numeroase farmacopee oficializează lactatul de 2-etoxi-6,9-diaminoacridină. Pentru dozarea acestui produs, farmacopeele sovietică şi poloneză folosesc o tehnică gravimetrică bazată pe precipitare cu hidroxid de sodiu. Celelalte farmacopee prevăd dozarea acidului lactic din moleculă, fie cu bicromat de potasiu (Farmacopeea elveţiană ed. V-a), fie alcalimetric indirect, la indicator metiloranj (Farmacopeea romînă ed. VII-a) sau la fenolftaleină (proiectul de monografie pentru Farmacopeea germană). Alegerea indicatorului metiloranj nu este potrivită atunci cînd Farmacopeea romînă ed. VII-a propune retitrarea numai a excesului de hidroxid de sodiu alături de lactatul de sodiu din filtrat, după separarea bazei.

În literatură mai sînt descrise metodele: cloriodometrică, complexometrică, gravimetrică — prin intermediul acidului silicowolframic sau tetrafenilboratului — precum şi colorimetrice, polarografice etc. Przyborowski, autorul metodei complexometrice (Acta Pharm. Poloniae 1, 31, 1959), a arătat inconvenientele pe care le prezintă unele dintre metodele citate.

Pe baza unor cercetări anterioare în mediu neapos, a fost stabilită o metodă de dozare a bazei din molecula Rivanolului, pe principiul deplasării acidului lactic.

Partea experimentală. Se cîntăresc la balanţa analitică 0.40—0,60 g Rivanol, se aduc într-un flacon de titrare cu capacitatea aproximativ 100 ml şi se dizolvă în maximum 15 ml alcool metilic ; se adaugă 2—3 picături soluţie indicator albastru de timol (0,5% în alcool metilic) şi se titrează imediat după dizolvare cu soluţie 0,10 *n* acid percloric în dioxan (cu normalitatea stabilită pe urotropină), pînă la viraj de la galben la roşu-portocaliu. Echivalent = 0.02533 g, exprimat în 2-etoxi-6,9-diaminoacridină, 0,03434 g în lactat de 2-etoxi-6,9-diaminoacridină sau 0,0361 g pentru Rivanol + 1 mol apă — produs oficializat de Farmacopeea elveţiană ed. V-a. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Acidul percloric este un acid tare (constanta de disociere globală în mediu apos $K = 1$), care şi în alcool metilic se comportă tot ca un acid tare, spre deosebire de acidul lactic, a cărui constantă de disociere scade apreciabil în mediu de alcool metilic. Aceasta favorizează raportul dintre constanta de disociere a acidului lactic deplasat şi cea a acidului titrant (acid percloric) şi satisface astfel criteriul de alegere a dizolvantului în lumina teoriei lui Izmailov.

Tabela 1

Rivanol (produs uscat)

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea dozată şi raportată la 100 g	Eroare faţă de M, %
1	0,3906	73,36	+ 0,13
2	0,4215	73,25	+ 0,02
3	0,3945	72,98	— 0,25
4	0,4354	73,29	+ 0,06
5	0,3893	73,21	— 0,02
6	0,3871	73,01	— 0,22
7	0,6067	73,16	— 0,07
8	0,6030	73,34	+ 0,11
9	0,3973	73,28	+ 0,05
10	0,5033	73,12	— 0,11
11	0,5540	73,23	0,00
12	0,4897	73,47	+ 0,24

$M = 73.23$; $S_M = \pm 0.04$; $S = \pm 0.14$;
$\alpha = 0.95$; $t_\alpha = 2.20$; $A = 73.23 \pm 0.09$.

Stabilirea potenţiometrică a punctului de echivalenţă (electrozi : platin + calomel) cu urmărirea concomitentă a virajului indicatorului (fig. 1) arată că punctul de echivalenţă este inclus în zona de viraj a indicatorului, ceea ce confirmă exactitatea metodei şi precizia rezultatelor.

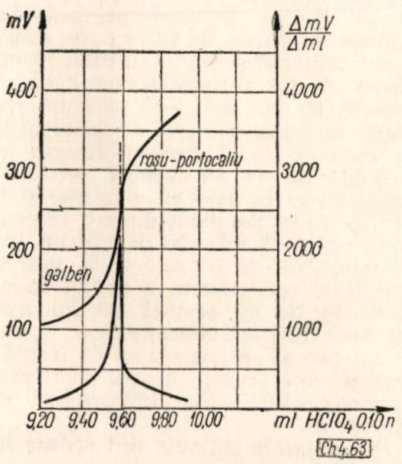


Fig. 1. Dozarea lactatului de 2-etoxi-6,9-diaminoacridină.

Metoda este mai avantajoasă decît cele cunoscute, deoarece permite dozarea 2-etoxi-6,9-diaminoacridinei din molecula Rivanolului, printr-o tehnică rapidă şi simplă ; din acest motiv o propunem pentru viitoarea ediţie a Farmacopeei romîne.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice.

I. Dema : **Determinarea gravimetrică a zirconiului cu acid tiosalicilic**

Zirconiul — avînd o secţiune de captură pentru neutroni mică — este folosit din ce în ce mai mult ca material structural la construcţia reactoarelor nucleare. Acest lucru a determinat ca metodele de analiză să se îmbogăţească şi să se perfecţioneze tot mai mult.

În ultimul timp au fost propuşi pentru determinarea zirconiului mai mulţi reactivi organici. Deosebit de avantajoasă este folosirea acidului mandelic şi a tartrazinei, care formează cu ionii de zirconiu precipitate insolubile ce pot fi cîntărite ca atare.

O serie de compuşi organici, care conţin în moleculă gruparea de atomi -SH, s-au dovedit a fi precipitanţi foarte convenabili pentru determinarea gravimetrică a zirconiului. Astfel, P. Spacu propune pentru determinarea zirconiului sarea de sodiu a 2-mercaptobenztiazolului, iar S. B. Sant şi B. R. Sant folosesc pentru zirconiu acizii tioglicolic, tiodiglicolic şi tiomalic. Experienţele preliminare efectuate de autori au arătat că o soluţie alcoolică de acid tiosalicilic, $C_6H_5(SH)(COOH)$, prin tratare cu o soluţie de azotat de zirconil formează un precipitat alb, care poate fi utilizat pentru analiza gravimetrică a zirconiului. Într-o lucrare recentă*) a fost arătat că acidul tiosalicilic poate fi folosit pentru determinarea spectrofotometrică a paladiului.

În această notă sînt descrise condiţiile pentru folosirea acidului tiosalicilic ca reactiv pentru determinarea gravimetrică a zirconiului. Compoziţia chimică a combinaţiei formate cu zirconiul corespunde aproximativ tiosalicilatului de zirconil, precipitatul conţinînd aproape 2 moli de acid tiosalicilic la un atom de zirconiu. În determinările cantitative însă, este necesar ca precipitatul să fie calcinat la ZrO_2.

Partea experimentală. Soluţia de azotat de zirconil a fost acidulată cu HNO_3 diluat, pentru a preveni hidroliza, astfel ca aciditatea totală să fie aproximativ 0,1 *n*. Conţinutul de zirconiu din soluţie a fost determinat prin metoda cu acid fenilarsinic. Soluţia de reactiv a fost preparată prin dizolvarea acidului tiosalicilic în etanol de 96% (4 g de acid în 100 ml de alcool).

Modul de lucru. Soluţia de azotat de zirconil, diluată la 50—100 ml, se acidulează cu HNO_3 diluat

*) I. Dema şi V. Voicu, Stud. Cercet. Chimie, 1960, 8, 1, p. 173.

pentru a menține aciditatea totală în sistem la 0,01%. Se încălzește la 70—80°C și se adaugă în porțiuni mici soluția alcoolică de acid tiosalicilic în exces sub agitare continuă. După aceasta se încălzește din nou soluția de analizat pînă la fierbere, timp de aproape 5 min. Precipitatul alb format se lasă să se depună timp de aproape o jumătate de oră, se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră, se spală cu apă caldă acidulată cu 1—2 picături de HNO_3 2 *n*, se usucă, se calcinează și se cîntărește ca ZrO_2. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr.	Volumul, ml	ZrO_2, mg	Zr găsit, mg	Zr luat, mg	Diferență, mg
1	5	8,3	6,1	6,2	— 0,1
2	5	8,4	6,2	6,2	—
3	10	16,6	12,3	12,	—
4	10	16,5	12,2	12,3	— 0,1
5	25	41,7	31,0	30,8	+ 0,2
6	25	41,5	30,9	30 8	+ 0,1
7	30	49,9	36,9	36,9	—
8	35	58,3	43,1	43,1	—
9	50	83,1	61,5	61,5	—
10	50	82,9	61,4	61,5	— 0,1

Studiile de interferență au arătat că următorii ioni nu formează precipitate insolubile cu reactivul în mediu acid :

UO_2^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{2+} Pr^{3+}, Sm^{3+}, Rh^{3+}, Be^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} Ba^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ti^{+}, $PtCl_6^{2-}$, VO_3^-, MoO_4^{2-} și WO_4^{2-}.

Dintre celelalte elemente care au fost cercetate, Th^{4+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+} și Ag^{+} dau diferiți compuși insolubili, prin încălzire cu acid tiosalicilic în prezență de acid azotic diluat.

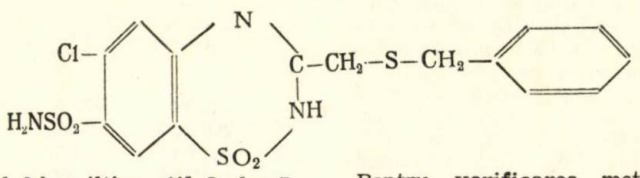
Cantități mari de nitrați și cloruri nu afectează precizia rezultatelor. Totuși, H_2SO_4 liber împiedică determinarea zirconiului, ca și ionul SO_4^{2-} cînd se găsește alături de HCl sau HNO_3 liber. Acizii tartric, citric, ionii F^- și Y^- precum și diverși oxidanți au o influență negativă asupra precipitării cantitative a zirconiului.

Concluzii. Se propune acidul tiosalicilic ca reactiv de precipitare pentru sărurile de zirconiu din soluție diluată de acid azotic. Anionii comuni, ca Cl^- și NO_3^- cum și o mare parte dintre cationi, nu interferează. Compoziția compusului cu zirconiu nefiind unitară, este necesar ca precipitatul să fie calcinat la ZrO_2 în determinările cantitative.

Laboratorul de radiochimie al Institutului de fizică atomică.

R. Vasiliev, M. Jecu, V. Scîntee : **Dozarea 3-benziltiometil-6-clor-7-sulfamil-1,2,4-benztiadiazin-1,1-dioxid din comprimate „Fovane"**

În urma unor studii recente bazate pe substituirea nucleului de benztiodiazidă a fost obținut un nou diuretic nemercurial prin introducerea grupării benziltiometilice în poziția 3 a nucleului heterociclic :



Produsul 3-benziltiometil-6-clor-7-sulfamil-1, 2, 4-benztiadiazin-1.1-dioxid s-a dovedit a fi o sulfamidă diuretică și saluretică, eficace pe cale orală : spre deosebire de ceilalți produși asemănători (acetazolamida și clorotiazida) nu creează pericolul epuizării potasiului din organism.

Substanța se administrează în comprimate de 0,05 g, cunoscute sub denumirea de „Fovane".

Cercetările autorilor au fost orientate în vederea stabilirii unei metode de dozare a 3-benziltiometil-6-clor - 7-sulfamil - 1,2,4-benztiadiazin-1,1-dioxid din comprimate.

Tehnica stabilită este următoarea : la balanța analitică se cîntărește o cantitate de pulbere de comprimate echivalentă cu 0 10 g substanță activă și se extrage direct într-un pahar de laborator, de trei ori, cu cîte 10 ml acetonă fierbinte, filtrînd într-un flacon de laborator, printr-o pîlnie cu hîrtie de filtru ; se spală apoi paharul și filtrul cu încă 20 ml acetonă. La filtratul acetonic se adaugă 20 ml apă, 2—3 picături soluție de indicator roșu de fenol (0,05 g roșu de fenol dizolvat într-un amestec de 45 ml acetonă + 5 ml apă) și se titrează cu o soluție 0,10 *n* hidroxid de sodiu dintr-o microbiuretă de 5 ml, pînă la virajul indicatorului de la galben la violet. Se face concomitent o probă martor din 50 ml acetonă, 25 ml apă și 2—3 picături indicator.

La calcul se ține seamă de numărul de ml folosiți, pentru neutralizarea probei martor (Echivalent = 0,0432 g).

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

La stabilirea condițiilor de lucru s-a ținut seamă de acțiunea diferențială a acetonei, precum și de efectul nivelator al apei, ceea ce influențează considerabil asupra *p*K indicatorului, precum și asupra *p*H la punctul de echivalență, determinînd astfel exactitatea metodei și precizia rezultatelor.

În acest sens, cercetările autorilor au arătat că condițiile de lucru trebuie astfel alese, încît spre sfîrșitul titrării raportul dintre acetonă și apă să fie $\approx$ 2 : 1.

Ținînd seamă de cantitatea de acetonă folosită (50 ml) și de cantitatea de apă adăugată inițial (20 ml), precum și de cea introdusă odată cu soluția 0,10 *n* hidroxid de sodiu spre sfîrșitul titrării, raportul acetonă/apă va fi :

$$\frac{50}{20 + 2{,}3} \approx \frac{2}{1} ;$$

rezultă că această condiție este respectată.

Pentru verificarea metodei s-a procedat la stabilirea potențiometrică a punctului de echivalență (electrozi sticlă + calomel), cu urmărirea vizuală a virajului indicatorului.

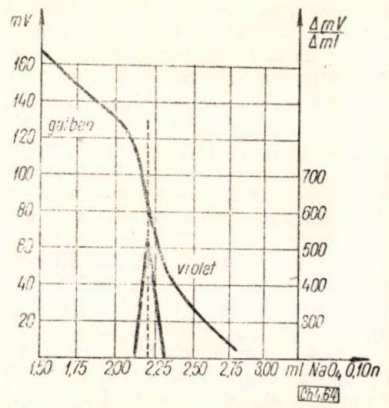


Fig. 1. Dozarea potențiometrică cu mărirea vizuală a virajului indicatorului.

Aprecierea metodei rezultă din interferența zonei de viraj al indicatorului cu valoarea maximă a incrimentului de potențial ; condiția esențială pentru alegerea indicatorului este deci satisfăcută.

Tabela 1

Comprimate „Fovane" (conțin 0,05 g 3-benziltiometil-6-clor-7-sulfamil-1, 2, 4-benztiadiazin-1,1-dioxid).

Nr. crt.	Cantitatea găsită pe comprimat, g	Eroarea față de *M*, %
1	0,0501	+ 0,0003
2	0,0499	+ 0,0001
3	0,0493	— 0,0005
4	0,0497	— 0,0001
5	0,0505	+ 0,0007
6	0,0496	— 0,0002
7	0,0494	— 0,0004
8	0,0495	— 0,0003
9	0,0504	+ 0,0006
10	0,0494	— 0,0004

$M = 0{,}0498$; $S_M = \pm\ 0{,}00013$;
$S = \pm\ 0{,}0004$; $\alpha = 0{,}8$; $t_\alpha = 2{,}26$;
$A = 0{,}0498 \pm 0{,}00102$.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului și cercetări farmaceutice.

M. Sterescu, R. Simionovici, St. Popa : **Dozarea amidopirinei din antigermin**

Substanța cunoscută sub numele de antigermin este o combinație bimoleculară a acidului *o*-hidroxichinoleinmetasulfonic cu amidopirina în proporție de 1 p acid și 2 p amidopirină și este folosită ca medicament antigripal.

Pentru dozarea amidopirinei din antigermin se folosește o metodă gravimetrică bazată pe extracția cloroformică a amidopirinei după o prealabilă alcalinizare. Metoda este însă laborioasă.

Pentru aceste considerente a fost efectuat un studiu analitic în vederea elaborării unei metode mai rapide, mai specifice și mai exacte. Titrarea cu acid percloric în mediu neapos (acid acetic) și în prezență de cristal-violet ca indicator s-a dovedit a fi metoda cea mai indicată. Eroarea metodei nu depășește $\pm$ 1%.

Ca o aplicație a acestei metode s-a stabilit tehnica de lucru pentru dozarea amidopirinei din antigermin comprimate. În cazul acesta metoda stabilită pentru substanța ca atare nu mai poate fi aplicată din cauza prezenței bicarbonatului de sodiu care eronează rezultatele. A fost necesară o separare a amidopirinei, care a fost efectuată prin extracție cu cloroform anhidru după o prealabilă alcalinizare. Titrarea a fost efectuată cu acid percloric, în soluția cloroformică, folosind ca indicator cristal-violet.

Circa 0,50 g pulbere de comprimate, exact cîntărită, se introduce într-o pîlnie de separare, se adaugă 5 ml apă, se agită 2—3 min, se adaugă 1 ml Na OH 10% și se agită din nou.

Soluția se extrage de 3 ori cu cîte 10 ml cloroform ; extrasele cloroformice reunite se filtrează printr-un filtru cu sulfat de sodiu anhidru, se adaugă 2—3 picături indicator (soluție acetică 0,1% de cristal-violet) și se titrează cu acid percloric 0,1 *n* pînă la culoare albastru deschis.

La 1 ml $HClO_4$ 0,1 *n* corespund 0,002313 g amidopirină. Eroarea metodei este $\pm$ 2%.

N. Kaim : **Dozarea vioformului din produse farmaceutice**

Vioformul — 5-clor-7-iod-hidroxichinolina — are acțiune antiseptică și constituie unul dintre principiile active din compoziția hemorsalului (supozitoare și unguent) — medicament folosit curent în țară. În prezența ingredientelor din aceste forme medicamentoase — dumetol, anestezină, novocaină, ceară, vaselină etc. — dozarea sa chimică nu este posibilă, deoarece nu poate fi extras selectiv.

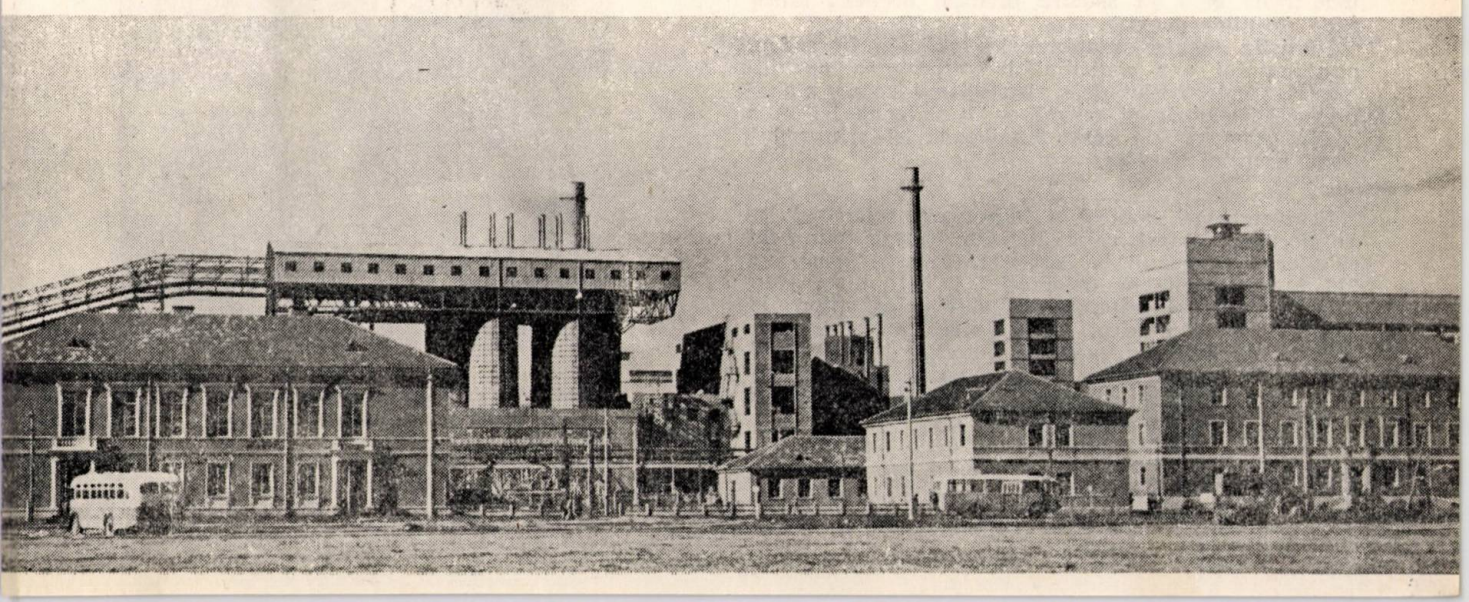
Pentru substanța pură, literatura de specialitate indică numai dozarea chimică a iodului și clorului din moleculă ; această metodă nu poate fi aplicată la forme condiționate.

În urma cercetărilor efectuate a fost stabilită o metodă polarografică pentru dozarea vioformului în substanță și forme condiționate. Metoda se bazează pe electroreducerea nucleului chinolinic pe electrodul picător de mercur.

Modul de lucru. 0,04 g substanță exact cîntărită sînt dizolvate, pe baia de apă în fierbere, în 50 ml alcool etilic 96%. După răcire volumul este completat la 100 ml cu soluție de clorură de litiu 10%. Ca supresor de maxime a fost folosită gelatina 1%. Înregistrarea s-a făcut la un micropolarograf Heyrovsky (acumulator 4 V), începînd de la —0,8...—1,6 V. Sensibilitatea = 1/150. Substanța dă două trepte polarografice. Se determină înălțimea primei trepte polarografice și se compară cu înălțimea treptei unei soluții etalon preparată în aceleași condiții ca și proba. Raportul *Id/C* și *Id/h* este constant în limitele de concentrație 0,02—0,06%.

Supozitoare și unguent hemorsal. Se cîntărește o cantitate de substanță corespunzătoare la 0,04 g vioform și se introduce într-un cilindru gradat de 100 ml. Se agită puternic, timp de 30 min, cu 50 ml acetat de etil. 25 ml din soluția de acetat de etil se evaporă într-un pahar Berzelius, pe baia de nisip. Reziduul se dizolvă în 50 ml alcool etilic, pe baia de apă în fierbere ; se răcește soluția și se completează volumul la 100 ml cu soluție de clorură de litiu 10%. Se lucrează în continuare ca și la substanță. Înălțimea treptei obținute la probă se compară cu a etalonului obținut în aceleași condiții, stabilindu-se conținutul procentual în vioform.

Uzinele de produse sodice Govora.



VEŞTI DIN UNITĂŢILE INDUSTRIEI CHIMICE

Directivele C.C. al P.M.R. cu privire la criteriile principale ale întrecerii socialiste în cinstea aniversării a 40 de ani de la înfiinţarea partidului au fost primite cu entuziasm în unităţile industriei chimice. Colectivele de muncitori, ingineri şi tehnicieni şi-au luat angajamente de seamă şi au pornit cu însufleţire la realizarea lor pentru sporirea producţiei şi îmbunătăţirea calităţii sortimentelor.

*

La fabrica de mase plastice din cadrul Combinatului chimic Făgăraş, principala preocupare este realizarea unui bogat sortiment de piese din materiale plastice de bună calitate, destinate industriei. Printre altele aici se execută lagăre pentru laminoarele combinatului siderurgic Hunedoara, piese pentru locomotive destinate atelierelor „Griviţa Roşie", piese pentru uzinele „Laminorul" Brăila şi altele.

Colectivul fabricii studiază în prezent treizeci de repere care vor intra în producţie, printre care se numără piese pentru tractoare şi autocamioane. Cu acestea numărul total al reperelor ce se vor fabrica aici se ridică la 130.

În fabrică se experimentează cu succes pinioanele de ungere din bachelită textilă, corpurile de fixare pentru motorină, piuliţe, capace de protecţie şi altele.

*

Printre măsurile luate la Fabrica de mase plastice Bucureşti pentru îmbunătăţirea calităţii produselor se numără : selecţionarea şi instruirea controlorilor tehnici de calitate, prin cursuri de perfecţionare tehnică ; executarea controlului interfazic şi pe fiecare bucată la produsele din secţia injecţie ; la secţia de granulare-malaxare, controlul se va face pe bază de analize de laborator la fiecare şarjă în parte.

Vor fi fabricate noi produse ca : butelii diverse de dimensiuni mici (125—200 g) pentru produse farmaceutice ; bidoane de apă tip turist în culori etc.

*

La Combinatul chimic Borzeşti se află în curs de aplicare o serie de măsuri în scopul îmbunătăţirii calităţii producţiei. Astfel. concentrarea leşiilor electrolitice va ajunge de la 92,5%, cît prevede proiectul, la 95%. Acest lucru va permite combinatului să livreze produse de calitate mult superioară celei din prezent.

De asemenea, îmbunătăţirea procesului tehnologic de fabricaţie a detexanului va spori concentraţia acestui izomer activ de la 70% la 75%.

Colectivul combinatului va începe în curînd montajul instalaţiei de fabricare a hipocloritului de sodiu, necesar industriei textile. De asemenea, aici va intra în funcţiune în acest an o instalaţie semiindustrială care va asigura produşii necesari fabricării răsinilor epoxi.

Măsurile tehnico-organizatorice aplicate în cadrul combinatului vor contribui la respectarea angajamentelor colectivului de a depăşi anul acesta planul producţiei globale şi marfă cu 7 milioane lei şi a realiza economii de peste 8 milioane lei prin reducerea preţului de cost.

*

Prin cercetări, control şi îndrumare, colectivul laboratorului central coloristic din cadrul industriei chimice a contribuit la fabricarea în ţara noastră a 226 de sortimente de coloranţi.

În scopul îmbunătăţirii calităţii coloranţilor, în laborator se efectuează lunar peste 120 de analize. Aici se foloseşte un aparat proiectat de colectivul con[illegible]s de ing. I. Bazavan ; cu ajutorul aparatului se efectuează 12 operaţii de analize în acelaşi timp.

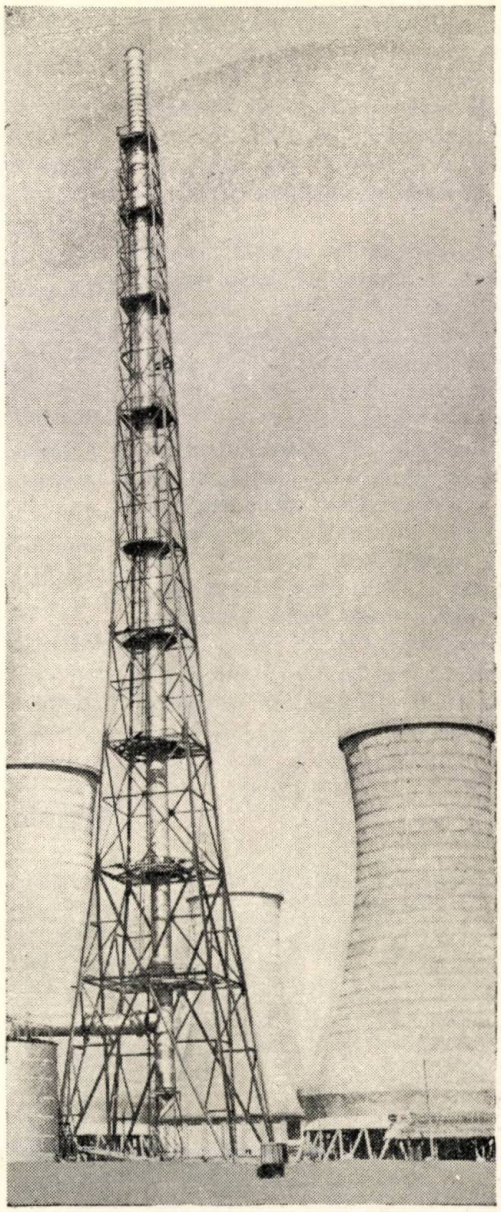
Tot aici se va pune în funcţiune un nou aparat de titrare şi se va automatiza spectrofotometrul.

O atenţie sporită se dă coloranţilor necesari vopsirii materialelor plastice, a firelor şi fibrelor sintetice. Atenţia cercetătorilor se îndreaptă spre sporirea producţiei şi îmbunătăţirea calităţii coloranţilor direcţi rezistenţi la lumină, pentru bumbac, a coloranţilor de dispersie pentru fibre sintetice, a coloranţilor rezistenţi în mediu neutru, care vopsesc lîna.

*

Prin punerea în funcţiune a noului atomizor de 2 000 t/an la fabrica „Argeşul" din Piteşti întreaga producţie de tananţi vegetali va fi livrată sub formă de pulbere.

De asemenea, prin ridicarea cifrei de raport la minimum 65 şi reducerea sedimentului la maximum 15% se va ameliora calitatea tananţilor din stejar.



Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov
Duza de difuziune a gazelor

A DOUA SESIUNE DE COMUNICĂRI ŞTIINŢIFICE A INSTITUTULUI DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE 9—11 MARTIE 1961

În cadrul acestei sesiuni organizate de institut în colaborare cu cercul ASIT ICCF s-au prezentat 81 de comunicări şi referate ştiinţifice, dintre care 43 de comunicări privind probleme de sinteză, biosinteză, extracţii vegetale şi animale, galenică, analize chimice şi fizico-chimice şi 38 de comunicări referitoare la probleme de farmacodinamie şi experimentări clinice efectuate cu medicamente preparate de institut.

În afara acestora, în cadrul şedinţei de deschidere a sesiunii au fost susţinute două referate generale şi anume :

Evoluţia muncii de cercetare în ICCF, prezentat de tov. Gh. Havaş, directorul institutului, şi

Consideraţii asupra chimioterapiei cancerului, prezentat de tov. I. Selmiciu, directorul adjunct al institutului.

La lucrările sesiunii au participat reprezentanţi ai tuturor sectoarelor interesate în problema medicamentului, ca academicieni, cadre didactice din învăţămîntul superior din Bucureşti, Cluj şi Timişoara, medici şi farmacişti din institutele de cercetări, din reţea şi laboratoare, precum şi ingineri, chimişti şi farmacisti, care lucrează sau coordonează industria de medicamente ; discuţiile purtate au contribuit la o şi mai strînsă colaborare între factorii interesaţi în problema medicamentului, subliniind rezultatele activităţii depuse de institut în perioada ce s-a scurs între cele două sesiuni.

În numele conducerii M.I.P.C., tov. ing. A. Constantinescu, adjunct al ministrului, a deschis sesiunea relevînd realizările institutului în perioada ce s-a scurs între cele două sesiuni, subliniind contribuţia institutului la dezvoltarea industriei de medicamente a cărei productie a crescut în 11 ani (1949—1960) de aproximativ 14 ori ; vorbitorul a arătat că 41% din numărul specialităţilor farmaceutice produse în momentul de fată de către industrie au fost realizate pe baza lucrărilor institutului. Axîndu-şi activitatea pe îmbunătăţirea calităţii produselor şi a formelor de prezentare pentru medicamentele existente si lărgind continuu sortimentele de medicamente existente cu produse noi dintre cele mai active apărute pe plan mondial, în conditii economice cît mai avantajoase, institutul a avut în ultimii doi ani următoarele realizări mai importante :

— În cadrul cercetărilor tehnologice legate de obţinerea unor medicamente noi de mare eficacitate terapeutică, pentru tratamentul maladiilor cardio-vasculare s-a elaborat procedeul de obţinere a nefrixului, un diuretic nemercurial foarte activ, a dietilamidei acidului vanilic — stimulent al respiratiei şi circulaţiei, a dihidrazinoftalazinei, care asociată cu reserpina a fost lansată pe piată sub numele de hipazin, si ganglopidinei, un ganglioplegic cu actiune hipotensivă.

— Din clasa medicamentelor antitusive, institutul a elaborat metoda de obţinere a antitusinului, un produs de sinteză ce nu manifestă la administrare fenomenele secundare ale codeinei, iar din clasa medicamentelor cu acţiune asupra sistemului nervos, antideprinul — un medicament antidepresiv, precum şi psihotonul, un stimulent al activităţii cerebrale.

— Institutul a elaborat de asemenea şi procedeul de obtinere a unui antihistaminic nou, care prezintă avantajul de a avea o actiune prelungită şi lipsită de efectul hipnotic pe care îl prezintă alte histaminice curent utilizate. De asemenea, s-au elaborat procese tehnologice pentru obţinerea a trei vitamine din grupa B, si anume B_2 si B_{12} prin biosinteză şi B_6 prin sinteză. Pentru completarea sortimentului de produse antiinfectioase s-a elaborat un procedeu pentru obţinerea retamidei — o sulfamidă cu acţiune prelungită — si pentru obtinerea saprosanului şi a tiuramilului, produsi cu actiune antiseptică-antifungică. Pe linia îmbunătăţirii toleranţei antibioticelor, institutul a pus la punct metode de obţinere a dihidrostreptomicinei şi a pantotenatului de streptomicină, iar din clasa medicamentelor paraziticide, institutul a realizat un produs foarte activ în trichomoniaze, tricosterilul per oral pentru uz uman, şi lavoflaginul pentru uz veterinar.

Secţia de biosinteză a institutului a pus la punct un procedeu, cu multe aspecte originale, pentru obţinerea în condiţii avantajoase a gibberellinei, produs ce constituie pînă în prezent cel mai activ stimulator de creştere a vegetaţiei.

Un alt obiectiv important în activitatea institutului l-a constituit în ultimii doi ani iniţierea de cercetări originale în domeniul hormonilor steroizi, în colaborare cu filiala din Cluj a Academiei R.P.R., pornind de la materii prime indigene (bila de porc), precum şi cercetări în domeniul citostaticelor, în colaborare cu Institutul de Oncologie. În domeniul hormonilor steroizi s-a elaborat anul trecut un procedeu simplificat pentru obţinerea progesteronei.

Pe linia sprijinirii industriei s-a acordat asistenţă tehnică întreprinderilor pentru asimilarea procedeelor elaborate de institut anterior, precum şi pentru îmbunătăţirea calităţii medicamentelor din fabricaţia curentă. În acest sens s-a iniţiat o largă actiune de triere a tuturor specialităţilor existente, reţinîndu-se pentru cercetare acelea la care erau necesare modificări — atît în tehnologia de conditionare cît şi în ceea ce priveşte metodele de analiză şi control — îmbunătăţindu-se sub aspect tehnologic calitatea la 105 produse şi sub aspectul metodelor de control la 20 produse.

Activitatea de asistentă tehnică acordată de institut întreprinderilor s-a extins în ultimul timp şi pe linia asimilării noilor produse, ceea ce a făcut posibil ca numărul produselor noi de sinteză si extractie asimilate de industrie să crească de la 11 — în 1959 — la 32 — în anul 1960 iar numărul specialităţilor puse la dispozitia publicului să crească în aceeaşi perioadă de la 19 la 75.

Toate aceste realizări enumerate pînă acum, precum şi altele legate de introducerea tehnicii noi în activitatea de cercetare, de îmbunătăţirea calităţii produselor şi de creşterea eficienţei economice se datoresc pe de o parte experienţei cîştigate de cadrele de cercetători ale institutului, care au ajuns la o maturizare corespunzătoare complexităţii problemelor pe care trebuie să le rezolve, iar pe de altă parte măsurilor tehnico-organizatorice luate de institut în vederea îmbunătăţirii activităţii sale. Acestea din urmă au fost amplu analizate în referatul tov. director Gh. Havaş, care a prezentat în mod evolutiv toate aspectele muncii de cercetare, începînd de la alegerea tematicii de cercetare sub aspect terapeutic şi tehnico-economic, şi trecînd apoi la modul de rezolvare a problemelor cercetate şi la formele în care solutiile găsite au fost asimilate de către industrie, pe parcursul celor 12 ani de activitate a institutului. Arătînd deficienţele determinate de lipsa de experienţă a oricărui început, atît în alegerea tematicii cît şi în modul de rezolvare a problemelor, vorbitorul a scos în evidentă măsurile tehnico-organizatorice mai importante, luate în ultimul timp pe baza experienţei cîştigate de către cadrele institutului şi a îndrumărilor primite din partea organelor de partid şi de stat, precum şi rezultatele pozitive obţinute în urma acestora.

În acest sens s-a stabilit o metodologie pentru elaborarea tematicii de cercetare care prevede o sistematică consultare a literaturii medicale de specialitate, alegîndu-se un număr mai mare de medicamente care prezintă o activitate terapeutică certă. În acest scop se consultă şi literatura chimică preparativă, elaborîndu-se ipoteze de lucru pe baza cărora se întocmesc studii tehnico-economice orientative. Pe baza acestor studii se aleg acele produse a căror industrializare este convenabilă sub aspect chimic şi tehnologic, au baza de materii prime asigurată, necesită utilaje curent folosite în industria de medicamente şi au rentabili-

tatea asigurată la nivel mondial. Produsele astfel alese se supun unei noi trieri din punct de vedere terapeutic prin largi consultări ale medicilor de specialitate din institute și clinici, și cele rămase în urma acestei trieri se supun Ministerului Sănătății și Prevederilor Sociale în calitate de beneficiar, care avizează favorabil numai acele produse pe care le găsește a fi de cea mai mare utilitate terapeutică. Produsele de uz zooveterinar, după parcurgerea unui circuit similar, sînt avizate de Ministerul Agriculturii.

Pentru îmbunătățirea eficienței cercetării, problemele sînt cercetate în colective lărgite, în paralel în laborator și pilot, cu decalare de faze, fapt ce permite o scurtare a timpului de cercetare. Pentru a mări operativitatea pilotării, aceasta se face în stații universale, eficiența economică a problemei fiind urmărită în toate etapele cercetării pe faze. Pentru scurtarea termenelor de asimilare de către industrie a produselor cercetate de institut și pentru ca soluțiile adoptate să fie cît mai accesibile industriei, la șarjele de pilot efectuate pentru finisarea parametrilor tehnologici participă tehnicieni ai uzinelor beneficiare, care își însușesc astfel pe parcurs tehnologia de fabricație.

Toate aceste măsuri au permis ca elaborarea unui proces tehnologic în fază de laborator și pilot pentru substanțe a căror activitate terapeutică este cunoscută să dureze în medie un an, iar pilotarea și asimilarea acestora de către industrie să dureze, de asemenea, în medie un an.

Nivelul tehnico-științific la care au ajuns cercetătorii institutului și îmbunătățirea bazei tehnico-materiale a acestuia a permis ca în ultimii doi ani să se inițieze o activitate de cercetare pentru obținerea de medicamente originale nedescrise în literatură. Datorită volumului foarte mare de lucrări pe care îl implică atît obținerea de substanțe noi, cît și stabilirea acțiunii lor farmacodinamice, a devenit necesară elaborarea unei metodologii de cercetare și a unei concepții de lucru inițiale foarte temeinice, care să ducă la prepararea unui număr cît mai restrîns de substanțe de bază, însă cît mai bine alese, care să fie supuse testării farmacodinamice. De asemenea, a devenit necesară și stabilirea unui sistem de testare farmacodinamică, care printr-un număr cît mai redus de teste să poată depista activitatea terapeutică în mare.

În referatul prezentat tov. Gh. Havaș a analizat realizările institutului obținute pînă acum sub aceste aspecte, precum și căile pe care trebuie să se dezvolte cercetarea originală în viitor.

Cuvîntul de închidere a sesiunii a fost luat în numele conducerii M.I.P.C. de către tov. ing. I. Velea, adjunct al ministrului, care, subliniind viul interes manifestat de cadrele medicale, farmaceutice și din industrie în larga acțiune de promovare a medicamentului nou, a trasat căile pe care trebuie să se orienteze institutul în activitatea sa.

Astfel, în urma Hotărîrilor celui de-al III-lea Congres al P.M.R. și a recentelor Directive cu privire la criteriile principale ale întrecerii socialiste în cinstea aniversării a 40 de ani de la înființarea Partidului Comunist din Romînia, principala sarcină ce-i revine institutului este ca, alături de industrie, să lupte pentru îmbunătățirea calității produselor, asigurînd calitatea intrinsecă și perfecta omogenitate și uniformitate de la o șarjă la alta.

De asemenea, institutul trebuie să acorde un sprijin concret industriei de medicamente, în larga acțiune de revizuire a tehnologiilor și a sortimentelor, analizînd procesele de fabricație — fază cu fază — și aplicînd în practică cele mai noi realizări ale științei și tehnicii pentru a îmbunătăți în paralel cu calitatea produselor și indicii tehnico-economici ai acestora.

Institutul are, de asemenea, datoria să intensifice introducerea în producție a celor mai moderne metode de control și testare, asigurînd și prin aceasta calitatea medicamentelor.

Referindu-se la calitatea produselor, vorbitorul a subliniat în continuare că marca fabricii trebuie să constituie pentru fiecare dintre lucrătorii industriei de medicamente și sectorul ei de cercetare o datorie de onoare, iar pentru medici o garanție a eficacității tratamentului cu medicamentele noastre.

În paralel cu acțiunea de îmbunătățire a calității medicamentelor, institutul trebuie să-și intensifice activitatea de cercetare pentru a obține medicamentele pe care le cere terapeutica modernă în domeniul bolilor cardio-vasculare, reumatismului, tuberculozei, bolilor infecțioase și parazitare. De asemenea, un obiectiv principal trebuie să-l constituie lupta împotriva cancerului și în acest scop institutul trebuie să-și axeze preocupările pentru obținerea de noi citostatice, dezvoltînd cercetările originale prin noi căi de cercetare și testare, cît mai operative.

În încheiere, tov. ing. I. Velea a subliniat necesitatea extinderii colaborării cu celelalte foruri științifice de specialitate, cu medicii, farmaciștii și industria pentru îmbunătățirea ritmului de asimilare a produselor noi.

NIKOLAI SEMIONOVICI KURNAKOV

(100 ani de la nașterea savantului)

De curînd s-au împlinit 100 ani de la nașterea marelui savant sovietic, Nikolai Semionovici Kurnakov. În decursul multor ani, N. S. Kurnakov a fost inițiatorul unei serii de lucrări de chimie anorganică, teoretică și aplicată. Astfel, din 1899, la propunerea și sub conducerea sa directă, s-au dezvoltat lucrările de metalografie ; în 1916, în colaborare cu V. I. Vernadski, N. S. Kurnakov a organizat Comisia permanentă pentru studiul forțelor productive naturale ale Rusiei, de pe lîngă Academia de Științe ; tot în aceeași perioadă, el a organizat studiul lacului Kara-Bogaz-Kol și al altor lacuri saline ca surse de materii prime chimice ; din inițiativa lui s-a organizat, în 1918, Institutul de analiză fizico-chimică. În 1922, după moartea lui L. A. Ciugaev, N. S. Kurnakov a preluat conducerea Institutului platinei. El a fost unul dintre organizatorii — și, între 1919—1927, și directorul — Institutului de chimie aplicată. N. S. Kurnakov a sprijinit, în cadrul Consiliului Comisarilor Poporului, chimizarea economiei naționale și crearea unui Comitet de stat pentru chimizare.

Din 1934 și pînă la sfîrșitul vieții, N. S. Kurnakov a fost director al Institutului de chimie generală și anorganică — care-i poartă în prezent numele — al Academiei de Științe a U.R.S.S.

Eminentul savant a participat efectiv la organizarea producției de aluminiu în U.R.S.S., la descoperirea, studiul și valorificarea industrială a zăcămintelor de potasiu de la Solikamsk.

N. S. Kurnakov s-a născut la 6 decembrie 1860, la Nolinsk (gubernia Viatsk — azi regiunea Kirov).

El și-a început activitatea științifică încă din anii studenției, la Institutul minier din Petersburg. Disertațiile sale din 1885 și 1893, privind chimia sărurilor minerale și chimia combinațiilor complexe, i-au adus renumele și titlul de profesor.

Din 1899, N. S. Kurnakov a început să studieze intens metalografia și aliajele metalice. Aceste lucrări se dezvoltă ulterior la Institutul politehnic, unde N. S. Kurnakov conduce, din 1902, catedra de chimie anorganică, și între 1899—

1908 la Institutul electrotehnic, unde preda un curs de chimie fizică.

Prin elaborarea teoriei diagramei chimice, N. S. Kurnakov a pus bazele unei discipline noi — analiza fizico-chimică.

Crearea analizei fizico-chimice ca un capitol al chimiei, care studiază diferite sisteme binare, ternare sau cu mai mulți componenți, cu ajutorul metodelor fizice și geometrice, constituie încoronarea activității științifice a lui N. S. Kurnakov.

Marea Revoluție Socialistă din Octombrie a constituit un imbold puternic în munca savantului, profesorului și inginerului Kurnakov.

Institutul de analiză fizico-chimică, organizat în 1918 din inițiativa lui N. S. Kurnakov pe lîngă Academia de Științe, a studiat probleme legate de aliajele metalice pentru industria aeronautică, transporturi, agricultură, exploatarea materiilor prime chimice din lacurile saline și zăcămintele de săruri minerale, contribuind la cunoașterea bogățiilor minerale ale U.R.S.S.

Studiile asupra aliajelor metalelor prețioase efectuate de N. S. Kurnakov în colaborare cu un grup restrîns de cercetători la Institutul platinei sînt astăzi o mîndrie a metalografiei sovietice, iar lucrările sale asupra rafinării și analizei metalelor platinice au permis organizarea industriei acestor metale în U.R.S.S.

La Institutul de chimie aplicată, N. S. Kurnakov a studiat valorificarea bauxitelor de Tihivn pentru obținerea aluminei (1919). Instalația montată la institut a permis obținerea Al_2O_3, din care s-au fabricat, în 1930, primele lingouri de aluminiu sovietic. Începînd din 1906, N. S. Kurnakov a consacrat un studiu aprofundat zăcămintelor de potasiu de la Solikamsk ; acest studiu a fost continuat pînă în 1920. Odată cu descoperirea marelui zăcămînt de silvinită și carnalită, în 1926, s-a creat o comisie specială de potasiu pe lîngă NIUIF (Institutul de îngrășăminte și insectofungicide), condusă de N. S. Kurnakov. Prin efortul mai multor organizații de cercetare s-au pus bazele prelucrării sărurilor de potasiu în îngrășăminte potasice la Solikamsk (1931—1933). Ulterior s-a organizat și exploatarea și prelucrarea carnalitei, obținerea sărurilor de sodiu și magneziu, a clorului și a bromului.

În ultimii ani ai vieții sale (1934—1941), N. S. Kurnakov a continuat studiile asupra zăcămintelor de săruri minerale, ceea ce a dus la descoperirea unor bogate rezerve de săruri de potasiu-magneziu în regiunea Uralilor și în Kazahstan.

De asemenea, N. S. Kurnakov a cercetat și aprofundat teoria diagramelor chimice și aplicarea analizei fizico-chimice în chimia analitică (în colaborare cu T. V. Tananaev).

În 1938—1939 s-au editat două volume de opere alese, oglindind uriașa activitate științifică a savantului, iar în 1940 a apărut ediția 4-a a tratatului *„Introducere în analiza fizico-chimică"*, care constituie unica monografie de acest gen în literatura chimică mondială ; pentru această lucrare lui N. S. Kurnakov i s-a decernat în 1941 premiul Stalin. N. S. Kurnakov s-a stins din viață la 19 martie 1941.

Activitatea creatoare a lui N. S. Kurnakov constituie un model de îmbinare a teoriei cu practica. Toate tezele teoretice enunțate de N. S. Kurnakov se bazează pe date experimentale, generînd rezultate practice de o mare importanță.

Forțele creatoare ale lui N. S. Kurnakov s-au manifestat din plin în ultimii 23 ani ai vieții sale, cînd a condus cu entuziasm munca de explorare și valorificare a resurselor și bogățiilor naturale ale patriei sale, pe care le-a pus în slujba dezvoltării economiei naționale.

Viața și activitatea lui N. S. Kurnakov oferă un admirabil exemplu de savant-patriot, care și-a pus talentul, cunoștințele și întreaga sa viață în slujba înfloririi științei sovietice.

INSTALAȚIE SOLARĂ PENTRU FOTOSINTEZA CAPROLACTAMEI

Sinteza caprolactamei — materie primă pentru fabricarea capronului — poate fi realizată prin nitrozarea fotochimică a ciclohexanului. Această metodă duce la simplificarea procesului tehnologic și la micșorarea prețului de cost al capronului.

În U.R.S.S. a fost studiată — în afara surselor artificiale de radiație — acțiunea radiației solare asupra inițierii acestei reacții fotochimice. Instalația solară pentru fotosinteza ciclohexanonoximei a fost elaborată de către Institutul de energetică „S. M. Krjijanovski" al Academiei de Științe a U.R.S.S. Instalația constă dintr-o oglindă rotativă paraboloid-cilindrică pentru concentrarea energiei solare și un reactor de sticlă așezat în zona focală a oglinzii.

Cercetările efectuate în colaborare cu Institutul de chimie organică din Erevan al Academiei de Științe a R.S.S. Armeană au dus la crearea unei instalații mai perfecționate în care, în afară de oglinda paraboloid - cilindrică verticală fixă, a fost montată o oglindă rotativă plană, numită orientator. Rotindu-se după soare, această oglindă dirijează razele reflectate pe oglinda paraboloid - cilindrică fixă. Instalația a permis mărirea de 3—4 ori a intensității radiației. Mișcarea orientatorului este reglată automat cu ajutorul unor relee speciale.

Experiențele efectuate au demonstrat posibilitatea efectuării fotosintezei ciclohexanonoximei cu ajutorul energiei radiațiilor solare. A fost elaborat proiectul unei instalații pilot care va fi montată la combinatul chimic de la Kirovakan și va furniza parametrii tehnici și datele economice necesare pentru omologarea procesului.

NOUTĂȚI TEHNOLOGICE DIN U.R.S.S.

Prin amonoliza oxidativă a alchilbenzenilor au fost obținuți dinitrili aromatici, care prin saponificare, respectiv prin reducere cu diamine, pot fi transformați în acizi dicarboxilici. În acest fel, acidul tereftalic poate fi obținut, cu randament de 50—54%, din *p*-xilen, sau chiar din anumite hidrocarburi terpenice. Amonoliza oxidativă are loc cu ajutorul catalizatorilor de oxizi de vanadiu, cu adaos de titan sau staniu, în prezența oxigenului.

Metoda poate fi aplicată, de asemenea, la sinteza ftalonitrilului, respectiv a pigmenților ftalocianinici și a anumitor medicamente, de exemplu vitamina PP și ftivazida (compus antituberculos).

★

A fost elaborată o metodă de oxidare catalitică continuă a ciclohexanului cu ajutorul aerului, la presiunea de 18—24 at. Metoda a fost încercată într-o instalație semiindustrială.

Separarea ciclohexanonei de ciclohexan poate fi efectuată fără distilare, fie cu ajutorul bisulfitului de sodiu și transformarea compusului de adiție cu bisulfit în ciclohexanonoximă, fie prin transformarea directă a ciclohexanonei în ciclohexanonoximă, cu sulfat de hidroxilamină. Se obțin randamente de 80%, respectiv 90% oximă.

★

Au fost obținuți copolimeri noi din butadienă, nitril acrilic și 2-metil-5-vinil-piridină. Copolimerii care conțin atomi de halogeni pot fi vulcanizați. Produsele vulcanizate nu se umflă în solvenți organici și rezistă la temperaturi ridicate. Recent au fost elaborate metode de fabricare a fibrelor polivinil - alcoolice. Pentru insolubilizarea — respectiv hidrofobizarea — acestor fibre, denumite fibre Vinilon, s-a folosit, în loc de formaldehidă, crotonamida sau metilcrotonamida cu care a fost copolimerizat alcoolul vinilic. Copolimerul este insolubil și infuzibil după saponificare și are o rezistență mecanică suficientă.

★

Sodiul și potasiul metalic pot fi obținuți prin reducerea carbonaților respectivi cu cocs, în vid, la 1 000—1 100°C, la presiunea reziduală de 5—10 mm col Hg. La presiune mai

mare, randamentul descreşte brusc. Cocsul folosit la reducere trebuie măcinat la dimensiunea de 0,25 mm.

★

Institutul de cercetări pentru metalele neferoase a elaborat, în colaborare cu uzinele chimice din Şcielkowo, o metodă de obţinere a seleniului şi a telurului din nămolul rezultat la fabricarea acidului sulfuric şi din deşeurile de la industria de celuloză. Nămolul se sinterizează cu carbonat de sodiu, iar produsul de reacţie se extrage cu apă. Soluţia filtrată, care conţine seleniu şi telur, se tratează cu acid clorhidric, care precipită telurul ; din soluţia rămasă după separarea telurului, seleniul precipită cu ajutorul bioxidului de sulf. Această metodă este mai avantajoasă decît cea bazată pe prăjirea oxidantă.

LUCRĂRI RECENTE ASUPRA ÎNGRAŞĂMINTELOR SINTETICE ŞI MINERALE ÎN REPUBLICA POPULARĂ POLONĂ

Au fost examinate proprietăţile fizice şi chimice ale carbonaţilor de amoniu, în special în legatură cu stabilitatea şi descompunerea acestora. Aceste cercetări indică posibilitatea folosirii bicarbonatului de amoniu drept îngrăşământ sintetic. Au fost sintetizate răşini ureo-formaldehidice care conţin 38—42% azot, slab solubile în apă, precum şi produse de condensare, obţinute din uree şi aldehidă acetică, cu 33—35% azot. De asemenea, a fost sintetizat un condensat mixt din uree, formaldehidă şi aldehidă acetică care conţine 31—37% azot.

Aceste produse sînt întrebuinţate drept îngraşăminte azotoase ; cantitatea folosită trebuie stabilită pe baza încercărilor practice. Astfel, au fost efectuate cercetări asupra posibilităţilor de folosire a metafosfatului de calciu, ca un nou îngrăşământ fosforos. Metafosfatul de calciu a fost obţinut din fosfat de calciu cu adaos de apatită şi are solubilitate foarte bună în citrat de amoniu şi în soluţii de acid citric 2%. A fost cercetat, de asemenea, mecanismul acţiunii pentaoxidului de fosfor din metafosfatul de calciu.

Prelucrarea minereurilor fosfatice a fost cercetată cu ajutorul acidului azotic. În acest scop, un concentrat de apatită de Kola a fost tratat cu acid azotic. Soluţiile obţinute conţin 0,6—0,7% fluor. Prin cristalizare şi centrifugare a fost obţinut ~ 65% $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$. Soluţia de acid fosforic rămasă după centrifugare a fost defluorurată cu ajutorul azotatului de potasiu, obţinîndu-se o defluorurare de 92%. Soluţia defluorurată a fost neutralizată în trei faze, cu suspensie apoasă de carbonat de calciu. La pH = 1,5 — 2 precipită fosfaţii pămînturilor rare, calculaţi după echivalentul de fluor; la pH = 3 — 3,5 precipită o parte a îngrăşămîntului propriu-zis (~ 50% din P_2O_5 conţinut în leşia mumă încă impurificată cu fluor). A fost efectuată precipitarea, la pH = 4,5—5, a restului de îngrăşămînt, cu conţinut minim de fluor. Ca produs secundar a fost obţinut azotat de calciu tetrahidrat, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, care poate fi prelucrat în continuare pentru nitrocalcar sau ca îngrăşămînt nehigroscopic, sub formă de sare dublă cu uree, de compoziţia $Ca(NO_3)_2 . CO(NH_2)_2 . 3H_2O$.

UTILIZAREA TUBURILOR NEMETALICE ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ ŞI A GAZELOR NATURALE ÎN U.R.S.S.

Planul de Stat al U.R.S.S. prevede construirea în anii 1959—1965 a ~ 56 000 km conducte principale, ceea ce înseamnă un consum de aproximativ 9 000 000 t oţel ; necesarul conductelor interne în incinta terenurilor petrolifere, a oraşelor şi a uzinelor se cifrează la ~ 4 000 000 t oţel. Din acest motiv se pune problema înlocuirii oţelului cu alte materiale. Experienţa a dovedit că, pentru conductele de gaze naturale, rezultate bune pot fi obţinute prin folosirea tuburilor din azbociment, din beton armat şi din mase plastice.

Tuburile din azbociment fabricate în U.R.S.S. rezistă la presiuni de pînă la 10 at la lichide şi 2 at la transportarea gazelor. Impermeabilitatea acestor tuburi poate fi îmbunătăţită prin impregnare cu parafină. În regiunea Baku este în construcţie o conductă din azbociment pentru gaze petrolifere. Lungimea acesteia este 30 km şi diametrul 500 mm ; ea va transporta gaze foarte corosive, conţinînd H_2S şi vapori de apă la presiune de 6 at. Tuburile din oţel folosite anterior au fost foarte repede distruse prin coroziune.

Folosirea tuburilor confecţionate din mase plastice nu este încă larg răspîndită, cu toate că prezintă anumite avantaje — rezistenţa la hidrogen sulfurat, greutatea mică, pereţii mai netezi etc.

TELEVIZIUNEA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ SOVIETICĂ

Folosirea televizoarelor în industria chimică marchează un important progres în controlul proceselor tehnologice. Institutul de stat pentru industria azotului a elaborat — în colaborare cu fabrica de televizoare din Moscova — o instalaţie industrială de televiziune recent prezentată în cadrul unei expoziţii. Modelul industrial este similar seriei PTU-O-M.

Modelul industrial a fost prevăzut cu un sistem de telecomandă care permite obţinerea unor imagini clare, din cele mai diferite unghiuri. Televizorul a fost montat iniţial într-o fabrică de produse azotoase ; din biroul dispecerului a fost controlată secţia de ambalaj a fabricii.

Astăzi televiziunea este considerată ca mijlocul cel mai modern de automatizare ; cu ajutorul televiziunii se pot examina :

— Starea de funcţionare a aparatelor la locurile periculoase sau greu accesibile.

— Cadranul instrumentelor de măsură şi control.

— Procesele care au loc în interiorul aparatelor.

— Activitatea la locul de muncă a salariaţilor.

Folosirea televizoarelor ieftineşte instalaţia biroului de dispeceri, instrumentele din uzină fiind citite cu ajutorul televizorului ; astfel nu mai este necesară instalarea costisitoare a aparatelor de măsurat şi în aceste birouri. Totodată se economisesc instalaţiile electrice, hidraulice sau pneumatice care servesc la transmiterea comenzilor.

LUBRIFIANŢI PE BAZĂ DE DISULFURĂ DE MOLIBDEN FABRICAŢI ÎN R.D.G.

La Combinatul electrochimic din Bitterfeld a fost elaborat procedeul de fabricare a preparatelor lubrifiante pe bază de MoS_2. Din cauza tendinţei de aglomerare a sulfurii de molibden, obţinerea fineţei necesare este dificilă.

Laboratorul analitic al combinatului a pus la punct o metodă de măcinare cu ajutorul căreia se pot obţine particule cu dimensiuni de 0,1 ~ 5 mμ, realizîndu-se astfel un produs superior celor fabricate în străinătate. Gradul înalt de măcinare facilitează formarea peliculelor pe suprafaţa de frecare şi îmbunătăţeşte concomitent rămînerea în suspensie a particulelor dispersate în uleiuri şi grăsimi. Se cercetează în continuare posibilitatea obţinerii lubrifianţilor cu MoS_2 cu dimensiuni de cel mult 0,5 mμ.

Sulfura de molibden a fost obţinută prin flotarea şi rafinarea acidă a concentratelor conţinînd 80—90% MoS_2.

FIBRE DE CUARŢ PENTRU HÎRTIE

Fibrele de cuarţ cu diametrul 0,01 — 1 μ se întrebuinţează la obţinerea unei hîrtii speciale. Fibrele de cuarţ se obţin din silicat de sodiu topit conţinînd 21,8% Na_2O şi 78,2% SiO_2. Din masa topită sînt trase fire cu diametrul de ~ 100 μ, care apoi sînt suflate cu aer la 1 800°C. După răcire, ionii de sodiu sînt eliminaţi prin tratare cu o soluţie diluată de acid mineral sau de clorură de amoniu. Apa legată chimic poate fi eliminată prin încălzire la > 500°C.

UTILIZAREA GLICERINEI ÎN INDUSTRIA FIBRELOR SINTETICE ŞI A CAUCIUCULUI

Pînă în urmă cu numai 10—15 ani, glicerina se obţinea exclusiv prin saponificare sau prin separare catalitică din grăsimi. Deoarece însă cerinţele tot mai mari de detergenţi sintetici au avut ca urmare sporirea consumului de acizi graşi şi săpun, glicerina nu mai putea fi fabricată în cantităţi suficiente prin procedeele menţionate ; preţul acestui produs varia în limite foarte largi. Aceasta a condus la fabricarea glicerinei pe cale sintetică din petrol şi la oarecare stabilitate a preţului de cost.

Pentru fabricarea răşinilor alchidice, a coloranţilor de imprimerie, precum şi în industria textilă, a pielăriei şi a cauciucului nu este necesară o prea mare puritate a glicerinei.

În prezenţa hidrocarburilor şi a legăturilor polare slabe — cum sînt grăsimile neutre şi uleiurile —, glicerina nu se amestecă decît foarte greu, chiar la temperaturi ridicate. Din punct de vedere chimic ea prezintă o deosebită posibilitate de esterificare şi stabilitate termică. În industria textilă, glicerina este folosită pentru a da maleabilitate fibrelor şi pentru ungerea lor, cît şi datorită higroscopicităţii ei şi marii solubilităţi în apă.

Glicerina influenţează şi rezistenţa fibrelor. S-a constatat că dacă se lasă în glicerină timp de 10 ore diferite fibre, la 99°C, fibrele acetat şi reyon îşi pierd puţin din rezistenţă, cele poliamidice îşi păstrează rezistenţa iniţială, iar cele polinitrilacrilice îşi măresc rezistenţa.

În industria cauciucului, glicerina este utilizată ca emolient şi ca material de ungere, precum şi ca transmiţător de presiune şi de căldură. Este recomandată utilizarea ei ca material de conservare a cauciucului — fie simplă, fie în amestec cu alte substanţe (anilină, unele amine, uleiuri sicative şi altele).

A 12-A REUNIUNE A COMITETULUI INTERNAŢIONAL DE TERMODINAMICĂ ŞI CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ

Între 24—29 aprilie a.c. va avea loc, la Bruxelles, a 12-a reuniune a Comitetului internaţional de termodinamică şi cinetică electrochimică.

Lucrările comitetului se vor desfăşura pe secţiuni, şi anume : 1) Diagrame tensiune — *p*H ; 2) Metode experimentale ; 3) Baterii şi acumulatoare ; 4) Coroziune ; 5) Cinetică electrochimică.

INFORMAŢII ECONOMICE

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE ÎN REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Republica Democrată Germană a luat fiinţă la 7 octombrie 1949. Suprafaţa sa este de 107 862 km^2, iar numărul de locuitori se ridică la 17 832 232; aceasta înseamnă o densitate de 165 locuitori pe km^2, faţă de 76 în R.P.R.

În urma scindării Germaniei, condiţiile materiale ale reconstrucţiei economice a R.D.G. erau cu mult mai reduse decît în R.F.G. În comparaţie cu producţia totală din anul 1936 a Germaniei, pe teritoriul R.D.G. se producea doar 2,7% antracit, 1,7% fontă şi 6,6% oţel. În schimb, pe această suprafaţă se produceau 60% din maşinile electrice, 55% din cele textile şi 50% maşini-unelte. Obiectivul principal al primului plan cincinal (1951—1955) a fost de aceea lichidarea acestei disproporţii şi dezvoltarea sectoarelor principale.

În ceea ce priveşte nivelul producţiei industriale, R.D.G. ocupă astăzi locul al 5-lea în Europa. În lagărul socialist ea deţine primul loc după Uniunea Sovietică. Valoarea producţiei industriale a atins în anul 1959 aproximativ 65,5 miliarde D.M. ; planul septenal prevede creşterea pînă în 1965 a producţiei industriale brute cu 188% faţă de 1958, valoarea acesteia atingînd 110 miliarde D.M.

Tabela 1
(miliarde D.M.)

Industria	1958	1965	Creşterea, %
Industria materiilor de bază din care :	17,2	32,8	90
— metalurgică	3,7	6,9	85
— chimică	**8,8**	**18,1**	**105**
— materiale de construcţii	1,1	2,6	134
Prelucrarea metalelor	18,3	39,8	118
Industria uşoară	13,2	24,2	84

În cadrul dezvoltării industriei din R.D.G., un loc important ocupă industria chimică. Tabela 1 prezintă dezvoltarea industriei produselor de bază din R.D. Germană.

În anul 1958, R.D.G. a produs de patru ori mai multe mărfuri decît întreprinderile existente în anul 1936. Producţia brută a industriei chimice a crescut faţă de acest an cu peste 400%.

Este interesant de comparat ritmul de creştere a industriei chimice din R.D.G. cu evoluţia aceleiaşi ramuri industriale din R.F.G. Dacă se ia drept an de comparaţie 1936, se constată (tabela 2) că Republica Democrată Germană a înregistrat în această perioadă o creştere mult mai rapidă.

Tabela 2
(% faţă de anul 1936)

Ţara	1946	1950	1955	1958	1959
R.D.G.	64	178	327	421	463
R.F.G.	82	124	221	276	—

În 1965, producţia chimică globală trebuie să depăşească 18 miliarde mărci germane, adică va creşte mai mult decît de două ori în comparaţie cu anul 1958. Se va acorda cea mai mare atenţie dezvoltării producţiei de mase plastice şi fibre sintetice.

Pentru îndeplinirea tuturor acestor sarcini, investiţiile în această ramură industrială vor fi sporite. Astfel, în timp ce în perioada 1951—1958 au fost investite 2,9 miliarde D.M., în perioada 1959—1965 se vor investi de 3,8 ori mai mult, adică 11 miliarde D.M.

Tabela 3
(mii t)

Produsul	1958	1961	1965	Realizare în % 1965/1958
Acid sulfuric (în SO_3)	531	712	1 005	189
Sodă calcinată	553	636	730	132
Sodă caustică	296	332	440	184
Carbură de calciu	831	1 013	1 180	142
Fenol pur	17	17	50	300
Alcool metilic	64	88	153	239
Acid acetic	43	57	63	147
Caprolactamă	8	9	24	315
Carburanți	2 030	2 670	4 200	207
Amoniac (N)	365	—	425	116
Îngrășăminte cu azot (N)	320	342	386	121
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	136	193	284	208
Îngrășăminte cu potasiu (K_2O)	1 528	1 600	2 128	139
Lacuri și produse de acoperire	—	169	266	—
Fibre sintetice	7	13	39	581

În tabela 3 se arată stadiul actual și dezvoltarea în perspectivă a producției principalelor produse chimice.

In general, necesarul de produse și semiproduse chimice al R.D.G. este acoperit prin producțiile proprii, existînd totodată și posibilități de export al unor produse, de exemplu policlorură de vinil, cauciuc sintetic, fire și fibre chimice, articole fotochimice, îngrășăminte, săruri de potasiu, sodă calcinată etc.

În 1958, exportul de produse chimice reprezenta o valoare de 990 milioane D.M. și ocupa locul al doilea, după exportul de mașini. Pentru viitor, industria chimică din R.D.G. are ca sarcină modificarea structurii exportului în favoarea unor produse cu valoare mai mare. În tabela 4 este arătată situația actuală și prevederile pentru exportul de produse chimice, față de anul 1950 considerat = 100.

Tabela 4
(% față de anul 1950)

1955	1958	1960	1965
156	188	220	360

Această creștere a exportului se datorește în special dezvoltării uzinelor existente și construirii de noi uzine. Afară de reconstruirea întreprinderilor existente, este prevăzut un vast program de construcții de noi întreprinderi și secții. La Stakan (în apropiere de Berlin) va fi construită o fabrică pentru prelucrarea maselor plastice și o fabrică de sticlă, la Fürstenwald va fi dată în exploatare o fabrică de fire de cord pentru anvelope auto. Prin extinderea uzinelor Leuna-Werke „W. Ulbricht", a fabricii de azot de la Piesteritz, a combinatului electrochimic de la Bitterfeld, a uzinei de acid sulfuric și superfosfați de la Koswig, a fabricii de vopsele din Wolfen, a combinatului chimic „Buna Werke" precum și datorită construirii fabricii de uleiuri lubrifiante din Lutzkendorf, volumul producției chimice din regiunea Halle, principal centru al industriei chimice, va crește aproape de două ori. Și în regiunea Schwedt (Oder-Angermünde), va fi construit un important centru industrial. Investițiile prevăzute pentru acest combinat se ridică la aproximativ 1,5 miliarde D.M. După complexul „Schwarze Pumpe", acesta va fi cel mai important centru industrial. Tot în regiunea Schwedt va fi construită una dintre cele mai importante fabrici de hîrtie din Europa, a cărei capacitate de producție anuală va fi de aproximativ 240 000 t. Producția va începe în anul 1961.

Produse anorganice. Industriei chimice anorganice i se acordă o atenție deosebită. Producția de acid sulfuric va ajunge în 1965 la 1 milion t, fiind aproape dublată față de prezent. Pentru aceasta este în construcție, la Koswig, o mare fabrică, care a intrat parțial în producție în 1960 și va livra la terminarea lucrărilor 300 000 t SO_3 anual; uzina de la Koswig va fi cea mai mare uzină din lume producătoare de acid sulfuric din ghips.

Carbura de calciu se produce în patru întreprinderi: uzinele chimice Buna, uzina de azot Piesteritz, Elektrochemie Hirschfelde și Lonza. Uzinele chimice Buna construiesc în prezent o nouă fabrică de carbură de calciu, cu trei cuptoare moderne, dintre care primul intră în funcțiune la începutul anului 1961. Noile cuptoare consumă 40 000 kW/unitate. La Piesteritz este prevăzută construirea unei alte fabrici de carbură de calciu, cu două cuptoare cu mare randament. Producția de carbură de calciu va spori, de la 831 000 t în 1958, la 1 180 000 t în anul 1965, realizînd o creștere de 42%.

Producția de amoniac va ajunge în anul 1965 la 425—450 000 t, înregistrînd o creștere de 116%. Astfel va fi acoperit necesarul de compuși ai azotului și necesarul în îngrășăminte cu azot pentru agricultură, consumul ajungînd la 50 kg azot/ha. În ceea ce privește sortimentul îngrășămintelor cu azot, producția de azotați va crește, astfel încît să scadă participația sulfatului de amoniu.

Producția de îngrășăminte cu fosfor trebuie să crească la dublu — de la 136 000 t în 1958, la 284 000 t în 1965. Va fi construită o nouă fabrică de superfosfați și termofosfați, ceea ce va face posibil consumul de 50 kg/ha de îngrășăminte cu fosfor. Va fi sporită capacitatea de producție a uzinelor de superfosfați „Salzwedel" și „Fahlberg-List" de la Magdeburg. Deși a depășit 1,5 milioane t, producția de îngrășăminte cu potasiu va ajunge în 1965 la 2 130 000 t (K_2O). În următorul septenal, investițiile alocate acestei ramuri sînt apreciate la aproximativ 800 milioane D.M. Producția de îngrășăminte cu potasiu conținînd cel puțin 60% K_2O va fi mărită de 2,6 ori.

R.D.G. este cel mai mare exportator de săruri de potasiu: 1 milion t anual către 43 de țări. Numai în S.U.A., R.D. Germană exportă între 40—60 000 t/an, ceea ce înseamnă aproximativ 20% din importul total al S.U.A.

La Piesteritz se vor produce îngrășăminte complexe, capacitatea de producție fiind corespunzătoare pentru prelucrarea a 21 000 t azot.

O mare dezvoltare va lua producția de pigmenți albi (litopon și bioxid de titan), a feritelor și a materiei prime pentru semiconductoare.

În prezent, magneziul este importat din U.R.S.S. și R.P. Chineză; în anul 1964 va intra în producție uzina din Bitterfeld, care va folosi ca materie primă clorura de magneziu obținută din leșiile finale de la prelucrarea sărurilor de potasiu. În 1965, capacitatea de producție a acestei uzine va ajunge la 7 000 t/an.

Petrol-Petrochimie. Baza de materii prime organice pentru industria chimică se ridică la 2 milioane t gudron de lignit și 1 milion t țiței. Producția produselor petrolifere va crește foarte mult în anii următori; carbochimia și prelucrarea gudroanelor de lignit se vor dezvolta într-un ritm mai lent. Capacitatea de prelucrare a uzinelor Leuna-Werke va fi mărită la 1 milion t țiței în 1961, scopul principal fiind obținerea benzinei cu cifră octanică ridicată prin folosirea unui procedeu propriu de platformare.

Deoarece țițeiul existent nu este suficient, este necesar importul acestui produs. Principalul furnizor este Uniunea Sovietică; în prezent, R.D.G. importă anual din U.R.S.S. 1,5 milioane t, iar pînă în 1965 se va ajunge la 5 milioane t. Din această cantitate, 4 milioane t vor fi livrate prin marea conductă în construcție Krasnodar-Schwedt pe Oder. Începînd din anul 1963, cea mai mare parte din acest țiței va

fi prelucrată în această localitate, fiind transformată în carburanți, combustibili pentru industrie și uz casnic, bitum pentru drumuri etc. Capacitatea inițială a rafinăriei din cadrul unui combinat petrolifer aflat în construcție va fi de 2 milioane t, ajungînd în 1965 la 4 milioane t.

Țițeiul este folosit din ce în ce mai mult pentru obținerea produselor necesare industriei petrochimice. În anul 1959, cota-parte a țițeiului folosit în acest scop nu era decît de 38% față de cărbunele brun ; pînă în 1965, acest procentaj crește la 76%. Astfel, cele mai importante hidrocarburi aromatice — cum sînt benzenul, toluenul și xilenul — pînă în prezent importate, vor fi obținute din producția proprie. În 1965 se vor produce 56 000 t benzen, 25 000 t fenol, 16 000 t propilenă și 31 000 t xilen.

Prin cracare, îndeosebi prin cracarea benzinei, se vor produce 80 000 t etilenă, iar din alte resurse se vor obține încă 30 000 t. La Leuna-Werke (Leuna II) se va mai produce etilenă din benzine medii sau grele, în cuptoare de piroliză care folosesc ca purtător de căldură nisipul ; randamentul de 30% astfel realizat va fi de aproximativ 20 000 t etilenă brută an. Etilena produsă va fi folosită la fabricarea polietilenei (30 000 t în 1963 și 50 000 t în 1965) și a oxidului de etilenă, eliberîndu-se astfel o cantitate importantă de acetilenă folosită la prepararea etilenei al cărei preț de cost este mai ridicat. În prezent, în R.D.G. se produc anual 33 700 etilenă, din care 4 700 t prin cracarea etanului.

Producția de benzen din materia primă indigenă va atinge în 1965 aproximativ 120 000 t. O mică parte din această cantitate va fi obținută prin procedeul de reformare a benzinelor ; cea mai mare parte însă se va obține din gudroanele de cărbune și din condensatele aromatice de la cuptoarele de piroliză pentru etilenă. Mai mult de 30 000 t benzen vor fi folosite de uzinele Leuna pentru sinteza fenolului din cumen. În 1965, peste 40 000 t benzen vor fi consumate pentru fabricarea etilbenzenului, care la rîndul lui va servi la fabricarea stirenului. Cantități din ce în ce mai mari de benzen vor fi utilizate pentru oxidarea directă în acid maleic, necesar la prepararea rășinilor poliesterice nesaturate.

Tabela 5
(mii t)

Produsul	1958	1960	1963	1965	1965/1958 %
Mase plastice total	93	—	—	311	234
Clorură de polivinil	54,5	60	100	120	120
Polistiren	3,6	3,7	15	20	455,6
Aminoplaste	—	16	25	35	—
Fenoplaste	—	32	40	50	—
Acetat de polivinil	—	6	10	12	120
Polietilenă	—	1	30	50	—
Rășini poliesterice nesaturate	—	1	4	5	—
Poliamide	—	1,6	4	6	—

Necesarul de anhidridă ftalică a crescut mult, deoarece producția de plastifianți s-a dublat, iar producția de dimetil-tereftalat pentru producerea, la Guben, a fibrei poliesterice Lanon, trebuie să atingă 12 500 t/an.

Din gudroanele de lignit și de la instalațiile de reformare se vor obține xileni și în special ortoxilen și paraxilen, din care se obține anhidrida ftalică și dimetiltereftalatul.

Mase plastice. În perioada 1950—1958, producția de mase plastice a R.D.G. a crescut cu 184%.

Planul de dezvoltare a acestei ramuri industriale prevede o creștere a producției de 250% (tabela 5).

Repartizarea pe diverse produse a întregii producții de mase plastice realizată în anul 1957 este arătată în tabela 6.

Tabela 6
(în %)

Produsul	%	Produsul	%
Clorură de polivinil	47	Polistiren	3
Fenoplaste	19	Acetat de polivinil și derivați	2,5
Aminoplaste	19	Poliamide	1
Derivați celulozici	6	Diverse	2,5

În ansamblul sortimentelor de mase plastice produse în R.D.G., locul principal, din punct de vedere atît cantitativ cît și calitativ, îl deține clorura de polivinil.

Pentru extinderea capacității de producție de mase plastice va fi necesară și dezvoltarea producției derivaților celulozici, acetaților, clorurii de polivinil, fenolului, carburii de calciu etc.

Producția polietilenei a început în 1958, într-o uzină experimentală semi-industrială ; în curînd va fi pusă în funcțiune o instalație industrială de joasă presiune pentru fabricarea polietilenei. Noile fabrici de polietilenă vor fi construite în cadrul întreprinderilor „Chemische Werke Buna" și „Leuna Werke". În anul 1962—1963, capacitatea în funcțiune va fi de 30 000 t/an, iar în 1965 va ajunge la 50 000 t. De asemenea, sînt prevăzute instalații pentru fabricarea polipropilenei și a polistirenului izotactic. Producția de clorură de polivinil va crește de la 54 500 t în 1958, la 126 000 t în 1965.

În prezent se produc două sorturi de poliamide, și anume : pe bază de acid adipic — hexametilendiamină — și pe bază de caprolactamă.

Pentru producerea rășinilor poliesterice funcționează în prezent o stație pilot cu randament anual de cîteva sute t ; în anul 1965 se va ajunge la 5 000 t/an.

O considerabilă dezvoltare a înregistrat în ultimii ani producția de rășini epoxidice. De asemenea, au fost perfecționate unele procedee pentru fabricarea de policarbonați și de rășini sintetice fluorocarbonice. Pentru anul 1965 este prevăzută trecerea la producția industrială.

Prelucrarea polietilenei de înaltă presiune în articole electrotehnice, tehnice și casnice se face prin metoda presării prin injecție, iar pentru țevi (conducte de apă), învelișuri pentru cabluri, foi și plăci, prin extrudere. Polietilena de joasă presiune este folosită în aceleași scopuri și ca straturi de protecție pentru metale (fier și aluminiu), prin metoda sinterizării în strat fluidizat și a spriținii cu flacără.

Instalații noi pentru fabricarea maselor plastice vor fi construite la Leuna, Schkopau și în cadrul întreprinderii de stat „Uzinele de azot Piesteritz". Alte centre mai importante pentru prelucrarea maselor plastice sînt „Combinatul electrochimic Bitterfeld" și uzina de celuloid de la Eilenburg. Este, de asemenea, proiectată construirea a două instalații industriale noi, la Schwerin — pentru fabricarea de bunuri de consum și ambalaje — și Stasken lîngă Berlin ; aceasta din urmă va avea 2 000 de salariați.

Fibre sintetice. Paralel cu dezvoltarea rapidă a producției de mase plastice se extinde și producția fibrelor sintetice.

Începînd din anul 1956, Republica Democrată Germană ocupă primul loc în lume în ceea ce privește producția de fibre pe cap de locuitor (8,13 kg fibre chimice, față de Japonia și R.F.G., care produc 4,95 respectiv 4,93 kg).

Producția totală de fibre sintetice a R.D.G. a fost de 6 500 t în 1958 și va ajunge în 1965 la 39 000 t, crescînd, de la 0,38 kg pe cap de locuitor, la 2,2 kg. Aceasta înseamnă dublul producției pe cap de locuitor realizată în acest timp în S.U.A.

În tabela 7 este redată producția de fibre sintetice pe sortimente, producția anului 1949 fiind considerată = 100.

Tabela 7

(% față de anul 1949)

Fibre sintetice	1959	1961	1963	1965
Viscoză și mătase acetat	279	274	286	309
Viscoză-mătase cord	1 231	1 328	1 426	1 718
Celofibră și iută	205	205	208	216
Mătase-Dederon	899	1 034	2 479	3 585
Cord-Dederon	376	408	408	1 224
Fibră Dederon [1])	1 972	2 015	2 664	2 700
Fibre PeCe	319	940	940	1 567
Fibre scurte pe bază de poliacrilonitril [2])	667	2 629	3 642	6 623
Fibre scurte pe bază de poliesteri [3])	138	504	3 650	7 803

[1]) 1951 = 100 ; [2]) 1956 = 100 ; [3]) 1958 = 100.

Ca nou tip de fibră, va începe producția pe scară industrială a fibrelor poliesterice (Lanon) și a mătăsii fine poliesterice ; în 1965 această producție va atinge 9 000 t, respectiv 1 000 t. Pentru aceasta, la Guben va fi construit un combinat de fibre chimice care va produce, pe lîngă aceste două tipuri de fibre, și mătase Dederon. Producția mătăsii Dederon s-a dezvoltat rapid în ultimii ani și urmează a fi mărită pînă în 1965 de patru ori față de stadiul actual.

Uzinele din Wolfen și Premnitz vor fabrica două tipuri de fibre acrilice, cunoscute sub denumirea comercială „Wolcrylon" și „Prelana". Producția acestor fibre, care din 1956 pînă în prezent a fost mărită de 6 ori, va spori pînă în 1965 de încă 10 ori.

Cauciucul sintetic. Producția totală de cauciuc sintetic pe bază de butadienă va ajunge în 1965 la 105 000 t. O nouă direcție de lucru, de mare importanță, este cercetarea fabricării cauciucului izopren. Alți elastomeri speciali — cauciucul silicon, cel pe bază de polimeri cu fluor și poliuretani — vor fi produși în curînd pe scară pilot sau pe scară industrială, în vederea satisfacerii necesarului intern.

Producția de anvelope și camere pentru automobile urmează să fie dublată. Prin modernizarea fabricilor și procedeelor se va dezvolta producția noilor amestecuri de cauciucuri și a agenților de vulcanizare și noile metode de prelucrare a latexului. La uzinele Buna, producția de cauciuc sintetic va crește în perioada 1959—1965 cu 15%.

Comparînd proprietățile cauciucului sintetic realizat în R.D.G. cu ale celor mai bune produse asemănătoare din străinătate, se poate afirma că, în ceea ce privește calitatea, a fost atins și chiar depășit nivelul mondial.

Industria farmaceutică din R.D.G. are sarcina să pună la dispoziția întregii populații medicamentele necesare și să cucerească o poziție de prim rang în industria internațională, mai ales în ceea ce privește specialitățile.

De aceea, în cursul septenalului, producția globală a întreprinderilor de stat din industria farmaceutică va crește aproximativ de două ori. În acest scop, va fi extinsă fabricația vitaminelor, hormonilor, barbituricelor, sulfamidelor, alcaloizilor, cofeinei sintetice și a unor aminoacizi chimic puri. O dezvoltare însemnată este, de asemenea, prevăzută pentru domeniul chimiei steroizilor.

Industria constructoare de mașini. Realizarea în termen a obiectivelor de plan din industria chimică și petrolieră a R.D.G. este în funcție de dezvoltarea industriei constructoare de mașini. Această ramură s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani ; după Uniunea Sovietică, R.D.G. este cel mai important producător dintre țările socialiste.

Mașinile și utilajele din R.D.G. sînt exportate, atît în alte țări socialiste, cît și în țările capitaliste. Exportul unor instalații industriale complete a crescut în perioada 1951—1958 cu aproape 150%, ajungînd la o valoare de 4,1 miliarde D.M. ; în 1965 va reprezenta cel puțin 8 miliarde D.M.

Dezvoltarea învățămîntului tehnic. 2,25% din fondul total prevăzut în plan — o sumă de 3 185 milioane D.M. — este destinată învățămîntului, pentru ridicarea de cadre științifice necesare progreselor economice prevăzute. Față de cei 7 ani precedenți, între anii 1959 și 1965 vor termina studiile de două ori și jumătate mai mulți matematicieni, fizicieni, chimiști și farmaciști și de patru ori mai mulți ingineri. Pînă în anul 1965 vor fi încadrați în industria chimică cu 65% mai mulți lucrători decît în 1958.

Industria chimică în plin avînt a R. D. Germane contribuie astfel la întărirea întregului lagăr socialist.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Chemik, nr. 10, 1959.
2. * * *, Chemie-Ingenieur-Technik, nr. 4, 1960, p. 311.
3. * * *, Chemie in der Schule, nr. 5, 1960, p. 232.
4. * * *, Biki, nr. 3, 1960.
5. * * *, Jurnal für plastische Chemie, nr. 5, 1960.
6. * * *, Chemical Age, nr. 6, 1960, p. 1006.
7. * * *, Industrie Chimique Belge, nr. 9, nr. 10, 1960.
8. * * *, I.E.C., nr. 3, 1960.

ȘTIRI

U.R.S.S.

În Uzbekistan, aproape de localitatea Gazli, s-a descoperit unul din cele mai mari zăcăminte de gaz metan din U.R.S.S. După calculele preliminare, acest zăcămînt cuprinde 1 300 miliarde m^3 gaze.

Între anii 1960—1963 se va construi o conductă cu lungimea de 1 800 km, între Gazli și Celiabinsk, iar între 1963—1965 o altă conductă de 2 100 km lungime va lega Gazli și orașul Sverdlovsk.

Folosirea gazelor naturale va modifica radical balanța combustibilului din R.S.S. Uzbecă. Astfel, în anul 1965 metanul va reprezenta 60%, iar cărbunele numai 22% din consumul total de combustibil. Menționăm că în anul 1958, gazul metan reprezenta 3,3%, iar cărbunele 75,6% din consumul de combustibil.

★

În planul septenal de dezvoltare a economiei naționale se prevede o creștere considerabilă a producției de acetonă. La sfîrșitul septenalului, producția totală de acetonă va crește de aproape 4,5 ori în comparație cu aceea din anul 1959. O importanță deosebită o prezintă fabricația acetonei sintetice, a cărei producție va crește în septenal de 5,7 ori. De altfel, ponderea acetonei de fermentare va reprezenta în 1965 numai 6,5% din totalul producției de acetonă.

În cadrul producției de acetonă sintetică se prevede o dezvoltare rapidă a capacităților de producție care folosesc metoda din cumen. Producția totală de acetonă din anul 1965 se va defalca astfel :

acetonă din cumen	83,5%
acetonă din izopropanol	10,0%
acetonă de fermentație	6,5%

Dezvoltarea acestei metode este justificată prin indicii tehnico-economici favorabili care o caracterizează, atît în ceea ce privește obținerea acetonei, cît și a fenolului, produs obținut simultan cu acetona. (În procedeul din cumen pentru 1 t fenol se obțin 0,61—0,64 t acetonă).

În tabela de mai jos se prezintă indicii tehnico-economici de bază ai procedeului de fabricare a acetonei și fenolului din cumen, în comparație cu indicii tehnico-economici ai altor metode de obținere a acetonei și fenolului:

Indicii	Metoda din cumen	Acetonă din alcool izopropilic	Fenol din benzen prin sulfonare
Prețul de cost al acetonei	100	200	—
Prețul de cost al fenolului	100	—	169
Investițiile specifice pentru 1 t acetonă	100	157	—
Investițiile specifice pentru 1 t fenol	100	—	180

După cum se observă, atît prețul de cost cît și investițiile specifice sînt considerabil mai reduse, folosind metoda din cumen, decît la obținerea aceleiași cantități de produse prin metode diferite.

R. P. UNGARĂ

În Republica Populară Ungară se prevede o creștere a producției de materiale plastice de la 8 000 t/an în prezent pînă la 45 000 t în anul 1965. Odată cu creșterea considerabilă a producției se va schimba radical și structura ei. În anul 1965, materialele termoreactive vor participa cu un procent de 60% din totalul producției. Dintre produsele termoreactive se va dezvolta îndeosebi producția de clorură de polivinil și polietilenă.

R. P. POLONĂ

Republica Populară Polonă, care produce în prezent 22 800 t aluminiu, va pune în funcțiune în anul 1962 o nouă fabrică de aluminiu, cu o capacitate de 100 000 t metal pe an.

La obținerea aluminiului se va folosi energia electrică provenită de la o centrală de 450 MW, care este în construcție. Aceasta este o centrală termoelectrică și urmează să folosească drept combustibil lignitul.

R. S. CEHOSLOVACĂ

În localitatea Humenne din estul Slovaciei, a fost pusă în funcțiune o fabrică de fire și fibre sintetice. Capacitatea de producție prevăzută este de 1 180 t/an fire și fibre poliamidice de tip „Kapron".

În prezent fabrica produce fire și fibre pentru industria textilă, sub denumirea de „Kapron-Chemlon", iar începînd din acest an se vor obține și fibre sintetice pentru diferite utilizări industriale.

MONDIALE

Intensificarea agriculturii provoacă după cum se știe o scădere importantă a cantităților de substanțe nutritive aflate în sol. Scăderea medie anuală a cantității de componente fertile din sol se poate vedea din tabela următoare:

Produse	Recolta pe hectar în chintale	Scăderea cantităților de componente fertile din sol (kg/ha)			
		N	P_2O_5	K_2O	CaO
Grîu	40	80	32	30	5
Ovăz	30	70	24	76	31
Orz	35	63	35	35	5
Porumb	50	125	80	100	—
Sfecla de zahăr	400	80	35	90	50
Cartofi	300	150	56	210	128

Pentru a compensa scăderea de componente fertile din sol, agricultura întrebuințează îndeosebi îngrășăminte chimice. Ca urmare se constată o creștere continuă a producției mondiale de îngrășăminte chimice. Calculele efectuate au arătat că prin încorporarea în sol a unei cantități de 30—31 mil tone îngrășăminte se poate obține un spor de recoltă de:

33 mil tone cereale;
32 mil tone sfeclă de zahăr;
40 mil tone cartofi;
2 mil tone fibre naturale.

Aceste cantități de produse agricole ar avea nevoie de o mărire a suprafețelor cultivate cu 60—70 mil hectare, dacă nu s-ar administra îngrășăminte.

Dintre tipurile de îngrășăminte chimice (cu azot, fosfor și potasiu), creșterea cea mai accentuată o prezintă cele cu azot. În tabelele care urmează se dă evoluția producției mondiale de îngrășăminte chimice, precum și creșterea procentuală pe sortimente între anii 1953—1959.

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
(mii t)

Tipul	1953/54	1955/56	1957/58	1958/59
Îngrășăminte cu azot (N)	5 540	6 650	7 920	8 750
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	6 570	7 340	7 760	8 270
Îngrășăminte cu potasiu (K_2O)	5 600	6 410	6 780	7 280
Total	17 710	20 400	22 460	24 300

CREȘTEREA ÎN % A PRODUCȚIEI MONDIALE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Tipul	1954/55 față de 1953/54	1956/57 față de 1955/56	1958/59 față de 1957/58
Îngrășăminte cu azot (N)	13,7	9,5	10,5
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	8,1	2,7	6,6
Îngrășăminte cu potasiu (K_2O)	9,8	6,2	7,4
Total mondial	10,4	6,0	8,2

Azotul furnizat pe plan mondial diferitelor culturi, provine în general din următoarele surse:

din amoniac sintetic	81%
din cianamidă de calciu	7,5%
din produse secundare	7,5%
din azotați de Chile	4 %

În ceea ce privește fabricația de amoniac sintetic, ea se bazează în cea mai mare parte (circa 55%) pe hidrogenul obținut din gazele naturale, combustibili lichizi și gaze de rafinărie. Cocsul și cărbunele participă la obținerea hidrogenului cu 40%, iar restul de 5% se obține din alte surse.

★

Producția mondială de petrol a înregistrat creșteri importante în ultimii 5—6 ani ; volumul extracției de petrol a crescut de la o producție de 770 mil t în anul 1955 la 971 mil t în 1959, iar pentru anul 1960 se apreciază la peste 1 miliard t. Concomitent cu producția a fost intensificată acțiunea de prospectare și a crescut capacitatea de prelucrare.

SITUAȚIA PETROLULUI PE PLAN MONDIAL
(mil t)

Anii	Rezerve	Producție	Capacitate de prelucrare
1955	25 974	770	834
1956	31 785	838	900
1957	36 078	882	1 015
1958	37 811	887	1 126
1959	40 203	971	1 168

ALGERIA

De curînd a fost începută exploatarea unui bogat zăcămînt de fosfați naturali, descoperit la Djebel-Onk, la cîteva sute de km sud de localitatea Tebessa. Rezervele zăcămîntului au fost deocamdată estimate la circa 500 mil t, din care o bună parte vor putea fi obținute prin exploatare la suprafață.

Pentru anul 1962 se prevede o producție de 50 000 t fosfat îmbogățit de 75%, iar pentru 1964 circa 800 000 t/an.

BRAZILIA

Brazilia consumă în prezent o cantitate de circa 30 000 t aluminiu pe an, din care jumătate este furnizată de producția internă. Începînd din anul 1963 producția de aluminiu va spori cu încă 20 000 t, prin punerea în funcțiune a unei noi instalații, care în prezent se proiectează. Investițiile necesare pentru această instalație se estimează la 32,5 mil ruble noi.

ITALIA

La sfîrșitul anului 1960 a fost pusă în funcțiune la Ravenna o uzină de negru de fum de furnal, cu o capacitate de 15 000 t/an. Consumul actual de negru de fum al Italiei este de 35—40 000 t/an.

INDIA

În India se dezvoltă considerabil producția de îngrășăminte chimice. Astfel, se vor construi fabrici de îngrășăminte cu fosfor, dintre care una va avea o capacitate de producție zilnică de 100 t superfosfat și 50 t acid sulfuric.

Se prevede, de asemenea, construirea unei fabrici pentru obținerea a 51 000 t/an fosfat de amoniu, care va costa aproximativ 50 milioane rupii.

În ceea ce privește îngrășămintele cu azot, se prevede pentru anul 1966 o capacitate de producție suplimentară de 1 000 000 t. Din aceasta 800 000 t vor fi realizate în sectorul de stat.

DOCUMENTARE

Chimie anorganică

DISPERSIE DE BOR ÎN OȚEL ANTICOROSIV Prin sinterizare a fost obținută o dispersie de bor și de carbură de bor în oțel anticorosiv. Oțelul respectiv poate servi drept material de construcție în industria nucleară, deoarece întrunește rezistența mecanică și termică a oțelului anticorosiv și capacitatea de captare a borului față de neutroni.

Ingredienții pulverizați sînt introduși în mori speciale unde sînt măcinați pînă la omogeneizare completă. Amestecul este apoi presat în forme și supus sinterizării, la temperatură inferioară punctului de topire al componenților. Oțelul anticorosiv formează un solid compact dar poros, iar borul intră în oțel prin difuzie. Materialul obținut este perfect omogen ; în cursul fabricației nu se produce nici o pierdere de bor.

Metoda topirii în vid a borului cu oțelul anticorosiv aplicată pînă în prezent are importante dezavantaje datorită tendinței de migrare din amestec a borului în timpul prelucrării la cald, care provoacă scăderea capacității de captare a neutronilor.

04—1—018

PURIFICAREA HIDROGENULUI PRIN OXIDARE SELECTIVĂ La sinteza amoniacului — precum și în multe alte procese chimice — este necesar hidrogen cu < 10 p.p.m. oxid de carbon. A fost elaborată o metodă catalitică de oxidare selectivă a oxidului de carbon cu oxigenul din aer, folosind drept catalizator platină, ruteniu sau rodiu, la temperaturi de 120—160°C.

Gaze care conțin ~ 2,5% CO pot fi purificate cu ajutorul acestei metode, platina fiind catalizatorul

cel mai eficace. Temperatura trebuie reglată cu ajutorul unui adaos de abur.

Prin utilizarea metodei de oxidare selectivă în industria amoniacului numărul vaselor și instalațiilor va putea fi redus, micșorîndu-se astfel cheltuielile de investiții. 04—1—019

OBȚINEREA NIOBIULUI Niobiul metalic a fost obținut prin reducerea pentaclorurii de niobiu cu ajutorul hidrogenului, la 800°C, în fază gazoasă. Niobiul format se depune pe particule fin divizate de niobiu care se introduc, prin fluidizare, în camera de reacție. O parte a produsului finit este măcinată și recirculată ca pat fluidizat, în reactor. Procedeul descris este cu funcționare continuă. Atît metoda electrolitică, cît și metoda chimică practicate pînă în prezent funcționează discontinuu.

Niobiul obținut conform noii metode este foarte pur și poate fi folosit ca atare, la confectionarea elementelor de combustibil în industria nucleară. 04—1—020

NOUĂ METODĂ DE EXTRACȚIE A METALELOR A fost examinată posibilitatea obținerii unor metale — Cu, Ni, Co, Zn și Mn — cu ajutorul extracției soluțiilor rezultate la lesierea minereurilor cu apă sau cu acizi. Metoda încercată nu poate fi folosită la prelucrarea minereurilor sărace sau complexe. Extracția se efectuează cu ajutorul acidului naftenic, formîndu-se naftenații respectivi insolubili în apă.

Deoarece acidul naftenic este de 6—10 ori mai ieftin decît acizii alchil-fosforici folosiți la extracția minereurilor de uraniu, metoda va fi rentabilă. 04—1—021

OBȚINEREA HIDRURII DE LITIU-ALUMINIU Hidrura de litiu-aluminiu — $LiAlH_4$ — poate fi obținută din hidrură de litiu și clorură de aluminiu, în solutie eterică, cu adaos de 0,5—1% bromură de aluminiu. Reacția are loc imediat, fără perioadă de inducție. 04—1—022

ADSORBȚIA BIOXIDULUI DE SULF CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI Schimbătorii de ioni pot fi folosiți la adsorbția bioxidului de sulf din gaze reziduale sau din aer. Schimbătorii de anioni uscați adsorb bioxid de sulf din amestecuri în cantitate de pînă la 50% din greutatea proprie. Au fost încercate în această privință următoarele produse: IRA-400, gel de silice, cărbune activat și site moleculare tip 5A, între 25 și 100°C. 04—1—023

OBȚINEREA METAFOSFATULUI DE POTASIU A fost realizată obținerea metafosfatului de potasiu granulat din acid fosforic și clorură de potasiu, la temperatură relativ scăzută. Produsul rezultat se prezintă sub formă de granule tari, care nu sînt higroscopice sau corosive, și care pot fi folosite singure ca îngrășămînt PK sau în amestec cu îngrășăminte azotoase. Produsul conține 57% P_2O_5 și 37% K_2O, are pH=6 și este liber de clor. La ieșirea din vasul de reacție are temperatura de 200°C; trecînd printr-un cuptor rotativ cu încălzire în contracurent, se descarcă complet reacționat, la 500°C. O parte a produsului finit intră într-un răcitor rotativ și este sortat cu ajutorul unor site; granulele normale sînt transportate în silozuri, iar praful și granulele mari sînt recirculate după ce trec printr-un încălzitor.

Reacția chimică are loc conform ecuației:

$$nH_3PO_4 + nKCl \longrightarrow (KPO_3)n + nHCl + nH_2O.$$

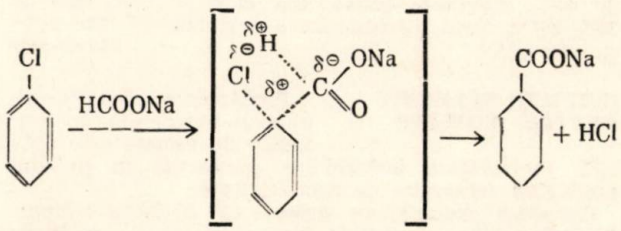
Acidul clorhidric este recuperat ca produs secundar. 04—1—024

ALIAJ PERMEABIL PENTRU HIDROGEN Aliajul de paladiu și argint este, la 300°C, cu 150% mai permeabil față de hidrogen decît paladiul pur; concomitent el prezintă o suficientă stabilitate dimensională. Din acest aliaj a fost construită o celulă de difuzie pentru obținerea hidrogenului ultrapur. 04—1—025

Chimie organică

CARBOXILAREA COMPUȘILOR AROMATICI HALOGENAȚI CU AJUTORUL FORMIATULUI DE SODIU Compușii aromatici monohalogenați sau *p*-, sau *o*-dihalogenați pot fi transformați cu randamente bune în acizi aromatici mono sau bibazici, cu ajutorul formiatilor metalelor alcaline, la temperaturi de 290 — 360°C. Adaosul de nichel sau de săruri de Ni accelerează reacția. Din *p*-diclor-benzen se formează acid tereftalic, din *m*-diclor-benzen acid izoftalic, din β-clor-anisol acid anisic, din β-clornaftalină acid β-naftoic și din 4,4'diclor-difenil 4,4'-difenil-dicarboxil-acid.

Mecanismul reacției este neclar; se crede însă că eliminarea halogenului are loc prin „anionul formil".



Nu a fost încă stabilit dacă prezența nichelului catalizează efectiv reacția; la presiune parțială suficient de ridicată a oxidului de carbon, reacția are loc și în absență de nichel, viteza de convertire fiind însă mult mai redusă. 04—2—013

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA IZO-AMILENELOR PURE Izo-amilenele—și anume 2-metil-1-butenul și 2-metil-2-butenul — care servesc la fabricarea izoprenului au fost obținute din benzină de cracare, din fracțiunea C_5. Această fracțiune se extrage cu ajutorul acidului sulfuric 65%, care absoarbe selectiv izo-amilenele. Soluția acidă se tratează apoi cu hexan, heptan sau cu alt solvent alifatic, care extrage izo-amilenele, iar acidul sulfuric liber de hidrocarburi este imediat reciclat, fără nici o operație de purificare. Izo-amilenele pot fi separate de solvent prin distilare fracționată, cu randament > 97%. 04—2—014

OBȚINEREA CONCOMITENTĂ A IZOPRENULUI ȘI A BUTADIENEI Prin dehidrogenare, butanul este transformat în butenă, cu ajutorul unui catalizator de alumină activată cu un promotor de oxid de crom. Butanul nereacționat este separat printr-o distilare extractivă în două faze, cu acetonitril apos; butena este separată de butadienă prin extracție cu acetat de cupru amoniacal. Butena purificată este amestecată cu amilenă. Amestecul evaporat trece printr-un reactor de dehidrogenare, peste un catalizator de oxid de fier activat cu oxid de crom și cu carbonat de potasiu, la 587°C, cu presiune < 1 at. Se obține butadienă și izoprenă, cu randamente de 25, respectiv 35,5%.

Pentru purificarea acestor două produse, gazele ieşite din reactor sînt spălate cu ulei care absoarbe compuşii polimerizaţi. Prin comprimare şi răcire, tot amestecul — cu excepţia gazelor uşoare — se condenseză. După eliminarea oxidului de carbon şi a propanului rămîne un amestec de butenă, butadienă, izo-amilenă şi izopren. Prin fracţionare se obţine pe de o parte un amestec de buten şi butadienă, pe de altă parte un amestec de izo-amilene şi izopren. Primul amestec este recirculat la extracţie cu acetat de cupru amoniacal, unde butena se separă de butadienă; al doilea amestec se separă prin distilare extractivă cu acetonitril apos ; acesta elimină izo-amilena, care este recirculată. Prin distilarea restului, izoprenul este separat de piperilen şi obţinut în stare pură. 04—2—015

Agrochimie

ÎNGRĂŞĂMÎNT COMPLEX Polifosfatul de amoniu cu conţinut de 16% azot şi 61% P_2O_5 poate fi utilizat ca îngrăşămînt complex.

Polifosfatul de amoniu este obţinut prin reacţia acidului superfosforic (amestec din acid ortofosforic şi polifosforic, care conţine ~ 76% P_2O_5) cu amoniac gazos. Prin dizolvarea polifosfatului de amoniu în apă se pot prepara îngrăşăminte lichide cu conţinut de 44% substanţe active, din care ~ 10% azot şi 34% P_2O_5. Noul îngrăşămînt a fost obţinut într-o instalaţie pilot. 04—6—006

IERBICID SELECTIV PENTRU TOMATE Problema combaterii chimice a buruienilor în culturile de tomate este dificilă, majoritatea ierbicidelor cunoscute în prezent producînd fenomene de fitotoxicitate.

Cercetări recente au arătat că *N*-(3-clor-4-metilfenil)-2-metil-pentanamida (Solan) distruge o serie de buruieni anuale cu frunză lată şi ierboase, fără a dăuna tomatelor.

„Solan"-ul se aplică în cantitate de 0,5—1,5 kg substanţă activă/ha, prin stropire foliară. 04—6—007

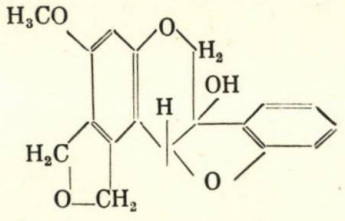
NOI IERBICIDE PENTRU COMBATEREA OVĂZULUI SĂLBATIC Unul dintre ierbicidele cel mai utilizate în culturile de cereale este acidul 2,4-D. În urma tratamentelor repetate s-a observat că unele buruieni, insensibile la acţiunea ierbicidului 2,4-D, se înmulţesc exagerat, datorită dispariţiei celorlalte buruieni sensibile. Printre buruienile rezistente se numără şi ovăzul sălbatic (*Avenua fatua*), a cărui înmulţire în culturile cerealiere ridică probleme dificile de combatere.

Apariţia unor ierbicide specifice pentru această buruiană a fost primită cu interes. Astfel, ierbicidul „Avadex" (amestec de cis- şi trans-2,3-dicloralildiizopropil-tiocarbamat) se aplică înainte de semănare, la adîncimea de 5—7.5 cm în sol, în cantitate de 1,5—2,5 kg/ha. Ierbicidul îsi păstrează acţiunea în sol timp de 6—8 săptămîni, distrugînd ovăzul sălbatic pe măsură ce seminţele acestuia germinează.

Ierbicidul „Carbyne" se aplică la 5—9 zile după răsărire, în cantitate de 0,5—1 kg/ha. Substanta activă este *N*-(3-clorfenil)-carbamatul de 4-clor-2-butinil ; se crede că inhibarea diviziunii celulelor plantelor sensibile se datorează unei acţiuni mitotice.

Ambele ierbicide sînt experimentate în momentul de faţă pe suprafeţe întinse, cu rezultate promiţătoare. 04—6—008

COMPUS FUNGICID Din endocarpul boabelor de mazăre inoculate cu o suspensie din diverse ciuperci a fost izolat un compus fungicid, eficace începînd de la o diluţie de 10^{-4} molară. Noul compus este o izoflavonă şi are următoarea formulă structurală :



Se crede că acest compus are un rol în rezistenţa naturală a mazării faţă de ciuperci. 04—6—009

INSECTO-FUNGICIDE Fluor-acetamida formează compuşi mercurici şi fenil mercurici cu proprietăţi fungicide şi insecticide. Mercuri-fluor-acetamida — $(FCH_2CO.NH)_2Hg$ — se obţine prin încălzirea unei soluţii apoase de fluoracetamidă cu oxid galben de mercur. Fenil-mercurifluor-acetamida — $FCH_2.CO.NH.Hg.C_6H_5$ — se obţine în mod similar, prin încălzirea fluoro-acetamidei cu hidroxid fenil-mercuric. Ambii compuşi formează cristale incolore. 04—6—010

VIITORUL INSECTICIDELOR MICROBIENE Consumul crescînd de insecticide înregistrat în ultimii 15 ani a ridicat problema posibilităţii de intoxicare a oamenilor sau animalelor folositoare care se hrănesc cu alimente provenite din culturi tratate cu substanţe chimice. Apariţia insecticidelor microbiene (Revista de Chimie nr. 5, 1959, p. 303) a stîrnit, de aceea, un mare interes. Faţă de insecticidele chimice, acestea prezintă următoarele avantaje :

— completa lipsă de toxicitate şi de reziduuri ;

— selectivitate ridicată, insectele folositoare nefiind atacate ;

— compatibilitate cu insecticidele chimice, ceea ce permite aplicarea lor simultană ;

— uşurinţă de obţinere, la preţ de cost scăzut ;

— posibilitatea aplicării prin stropire sau prăfuire, la fel cu insecticidele chimice ;

— apariţia lentă a fenomenului de rezistenţă a insectelor care trebuie combătute ;

— doze mici necesare pentru distrugerea insectelor dăunătoare.

Pe de altă parte, insecticidele microbiene prezintă şi unele dezavantaje. Astfel :

— necesitatea aplicării la timpul potrivit, avîndu-se în vedere şi perioada de incubaţie ; acţiunea insecticidelor microbiene poate fi mai lentă decît a celor chimice ;

— unele boli provocate insectelor de către insecticidele microbiene fac ca părţi din insectele distruse să rămînă lipite de frunze ;

— acţiunea anumitor agenţi patogeni este condiţionată de un procent ridicat al umidităţii atmosferice.

Pentru clarificarea posibilităţilor de introducere în practică a insecticidelor microbiene, cercetările trebuie continuate. Se crede că, într-un viitor nu prea îndepărtat, insecticidele microbiene vor fi aplicate în combaterea insectelor dăunătoare. 04—6—011

Chimie analitică

IDENTIFICAREA CIANAMIDEI Cianamida poate fi identificată cu ajutorul 2 sau 4-piridin-aldehidei, în soluţii apoase, alături de diciandiamidă, uree, guanidină, melamină, biguanidă etc. O soluţie apoasă, acidulată cu acid acetic, care conţine cianamidă, se colorează în purpuriu cu

o soluție apoasă de piridin aldehidă. Această reacție este specifică și foarte utilă, deoarece pînă în prezent nu se cunoaște altă reacție simplă calitativă pentru identificarea cianamidei. În mod similar, cianamida poate servi la identificarea piridin-aldehidelor.

04—3—003

TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ A AMINELOR ALIFATICE ȘI AROMATICE Aminele alifatice și aromatice pot fi cu ușurință determinate concomitent, deoarece între valorile lor de *p*K există o diferență de ~ 5 unități. Titrarea se efectuează în mediu neapos, într-un solvent puternic polar. Cel mai adecvat este amestecul de acid acetic glacial, dioxan și nitro-metan (în proporție de 5 : 75 : 20). Sistemul de electrozi constă dintr-un electrod de sticlă și un electrod de calomel. Rezultatele se înregistrează cu ajutorul unui potențiometru automat.

La prima titrare se obține suma aminelor aromatice și alifatice. Înaintea celei de-a doua titrări se adaugă anhidridă acetică și se determină aminele aromatice și alifatice terțiare. După adăugarea aldehidei salicilice se titrează din nou (a treia titrare). Curba de titrare arată trei inflexiuni : prima inflexiune arată suma aminelor alifatice secundare și terțiare ; a doua inflexiune arată suma bazelor aromatice secundare și terțiare și bazele Schiff ale aminelor alifatice primare ; a treia inflexiune indică bazele Schiff ale aminelor aromatice primare.

Exactitatea rezultatelor depinde de particularitățile aminelor prezente. Prezența cantităților mici de acizi organici nu deranjează titrările. 04—3—004

IDENTIFICAREA ZONELOR CROMATOGRAFICE Localizarea — respectiv identificarea — zonelor cromatografice este posibilă prin măsurări de temperatură. Întrucît adsorbția și desorbția substanțelor de cromatografiat este legată de efecte termice, un gradient de temperatură migrează întotdeauna prin coloană împreună cu zona respectivă.

Prin introducerea în coloană a unui termistor mic și prin amplificarea corespunzătoare a curentului generat, se poate observa — cu schimbarea temperaturii — trecerea zonelor individuale sau frontul agentului de eluare. Semnalizările termistorului pot fi înregistrate automat.

În cazul unui aranjament adecvat, semnalul electric poate fi observat chiar la sub 100 γ substanță

04—3—005

Macromolecule

UN NOU SISTEM DE CATALIZATOR PENTRU POLIMERIZAREA ETILENEI Prin reducerea tetraclorurii de titan cu aluminiu, în prezența alcoolilor, într-un solvent de hidrocarbură, se obțin catalizatori de tip nou, cu ajutorul cărora se poate polimeriza etilena la 80°C, la presiuni de 10—50 at. Reacțiile de formare a catalizatorului pot fi schițate în felul următor :

1. $3TiCl_4 3ROH \longrightarrow 3TiCl_3(OR) + 3HCl$

2. $3TiCl_3(OR) + Al \longrightarrow 3TiCl_2(OR) + AlCl_3$

3. $3TiCl_2(OR) + AlCl_3 \longrightarrow$ Reacția de disproporționare, și anume :

a) $TiCl_2(OR) + AlCl_3 \longrightarrow TiCl_3 + AlCl_2(OR)$

b) $TiCl_2(OR) + AlCl_3 \longrightarrow 2TiCl_3 + AlCl(OR)_2$

c) $TiCl_2(OR) + AlCl_3 \longrightarrow 3TiCl_3 + Al(OR)_3$

Polietilena obținută cu ajutorul acestui catalizator — care conține concomitent produsele de reacție menționate — conține foarte puține grupe metil (0,5 ~ 1,5 la 1 000 atomi de C din catenă).

La prepararea catalizatorului se întrebuințează de preferință următoarele proporții : 1 mol $TiCl_4$, 1,1 ~ 1,2 mol alcool și 1—2 atomi de aluminiu.

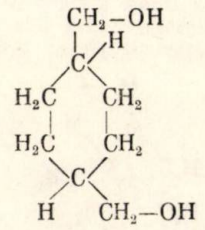
Se obțin polimerizate cu greutăți moleculare care variază între 160 000 și 250 000. 04—4—012

POLIACETALDEHIDA STEREOREGULATĂ Poliacetaldehida (metil-polioximetilena) stereoregulată a fost obținută din acetaldehidă, prin polimerizare la temperatură joasă (zăpadă carbonică-acetonă), în prezența catalizatorilor metal-organici.

În mod similar se obțin polimeri cu structură cristalină din aldehida propionică și aldehida tricloracetică.

04—4—013

NOI FIBRE POLIESTERICE Prin policondensarea unui acid bibazic cu 1,4-dimetilol-ciclohexan au fost obținute noi fibre poliesterice :

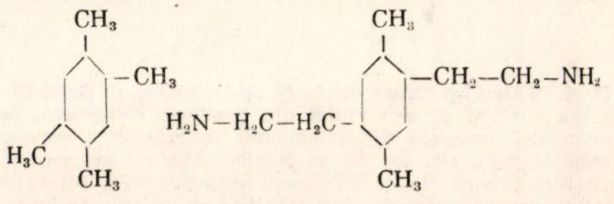


Ca acid bibazic se utilizează acid tereftalic sau acid sebacic ; 1,4-dimetilol-ciclohexanul se întrebuințează în locul etilenglicolului. Fibrele poliesterice rezultate au rezistența la intemperii asemănătoare terilenei și sînt mai ușor de vopsit. Punctul lor de înmuiere este ceva mai ridicat decît cel al terilenei. La sinteza acestor poliesteri poate fi folosit și un amestec din acid tereftalic și sebacic.

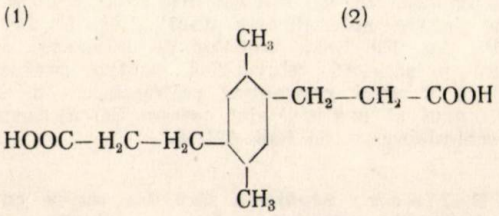
Dacă policondensarea acidului tereftalic cu 1,4-dimetilol-ciclohexan are loc în prezența unei diamide — ca de exemplu hexametilendiamina — se obțin fibre poliester-amidice. Avînd un caracter bazic, acestea pot fi ușor vopsite cu coloranți acizi pentru lînă ; ele nu sînt atît de hidrofobe ca fibrele de terilenă. Din acest motiv ele acumulează mai puțină electricitate statică și pot fi mai ușor prelucrate.

04—4—014

NOI METODE DE SINTEZĂ A FIBRELOR POLIAMIDICE S-a propus folosirea derivaților durenului (1) (1,2, 4,5-tetrametil - benzenului) ca produse intermediare pentru obținerea fibrelor sintetice poliamidice. Acești compuși conțin fie două grupe aminice, fie două grupe carboxilice în poziție para, ca de exemplu 2,5-di(β-aminoetil)-*p*-xilen (2) sau 2,5-di(β-carboxietil)-*p*-xilen (3) :



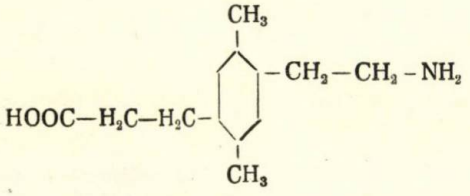
(1) (2)



(3)

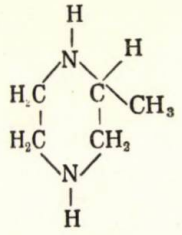
Prin condensarea compusului (2) cu un acid bazic alifatic, sau prin condensarea compusului (3) cu o diamidă alifatică, se obține o poliamidă.

Au fost preparați, de asemenea, derivații durenului, care conțin în aceeași moleculă atît grupa carboxilică, cît și o grupă aminică ; prin homocondensare, aceștia dau direct poliamide Un astfel de compus este 2-β-aminoetil-5-β-carboxietil-*p*-xilenul :



Fibrele poliamidice rezultate prin filarea produselor de condensare au, pe lîngă rezistență mecanică și extensibilitate foarte bună, puncte de topire ridicate ; în consecință, rezistența termică este corespunzătoare.

A fost observat recent că și 2-metil-piperazina :



poate fi utilizată drept materie primă la fabricarea fibrelor poliamidice. Prin policondensarea acestui compus cu diverși acizi bibazici, ca de exemplu acidul succinic, acidul adipic etc., se obțin poliamide de un tip nou. Punctul de topire a acestor poliamide este în funcție de acidul bibazic utilizat. 04—4—015

Biochimie și medicamente

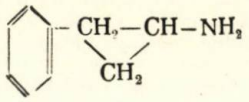
OBȚINEREA ACIDULUI 6-AMINO-PENICILANIC Acidul 6-amino-penicilanic se întrebuințează ca produs intermediar la fabricarea penicilinelor semi-sintetice, ca de exemplu a α-fenoxietil și a 2,6-dimetoxi-fenilpenicilinei.

Pînă în prezent, acidul 6-amino-penicilanic a fost obținut prin fermentare, însă în absența precursorilor de acid fenilacetic, cînd acest acid se formează în locul penicilinei G. Separarea acidului este foarte dificilă din cauza caracterului amfoter.

Recent a reușit obținerea acidului 6-amino-penicilanic prin hidroliza enzimatică a penicilinei G. Enzima a fost preparată prin centrifugare din culturi de microorganisme Escherichia și Alkaligines. Hidroliza soluției tamponate de penicilină are loc la 37°C, timp de cîteva ore Izolarea acidului 6-amino-penicilanic din această soluție este relativ ușoară.

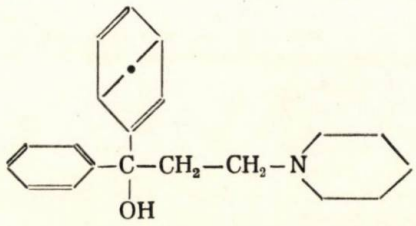
04—5—006

UN NOU COMPUS PENTRU TRATAMENTUL STĂRILOR MINTALE DEPRESIVE Trans-*d,l*-2-fenilciclopropil-amina este un inhibitor de mono-amino-oxidază întrebuințat în tratamentul stărilor mintale depresive ; formulă structurală este :



Acest medicament se administrează sub formă de sulfat și este denumit Parnate. Se pare că noul compus este una dintre mono-amino-oxidazele cele mai eficace, fiind de aproximativ 40 ori mai eficient decît iproniazida. 04—5—007

MEDICAMENT CONTRA PARKINSONISMULUI A fost sintetizat un nou medicament eficace contra parkinsonismului și a bolilor similare. Noul medicament este, din punct de vedere chimic, 3-piperidin-1-fenil-1-biciclohepten-propanol-1, și are următoarea formulă structurală : 04—5—008



Acest compus se administrează sub formă de clorhidrat ; produsul este cristalin și incolor. Dozele utile sînt de 1—6 mg/24 h.

04—5—009

RECENZII

D. I. Sinelnikova, I. N. Placsin : **Solubilizarea aurului și argintului din produse complexe, în autoclave.** Izvestia vîsșih ucebnîh zavedenii. Țvetnaia metallurghia, nr. 5/1960, p. 95—98. Autorii au propus un nou proces de solubilizare în autoclave, folosind soluții amoniacale. Au fost stabilite condițiile de lucru optime pentru solubilizarea unui aliaj de 90% Au + 10% Ag. Pe baza probelor de laborator a fost propusă o schemă tehnologică pentru prelucrarea complexă a unui concentrat polimetalic. În ultima etapă, aurul și argintul sînt extrase cu ajutorul rășinii schimbătoare de ioni AN-18.

A. I. Beliaev : **Studierea sărurilor topite cu ajutorul iradierii radioactive.** Izvestia vîsșih ucebnîh zavedenii, Țvetnaia metallurghia, nr. 6/1960, p. 46—54. În ultimul timp, iradierea radioactivă a fost larg utilizată în lucrări experimentale și tehnologice, fiind o metodă eficace de cercetare, control și analiză. Autorii propun aplicarea acestei metode pentru studiul băilor topite, în particular pentru studiul sistemelor de săruri topite din electroliza aluminiului. Cercetările au fost efectuate folosind radioizotopul ^{60}Co.

Rezultatele au dovedit că prin aplicarea metodei propuse se pot obține date valoroase în legătură cu compoziția și caracteristicile sărurilor care intră în compoziția electrolitului.

V. P. Jivopișțev, A. A. Minin : **Separarea și determinarea succesivă a fierului, titanului și aluminiului cu ajutorul diantipiril metanului.** Zavod-

skaia laboratoria, nr. 12/1960, p. 1346—1347. În mediu sulfuric, în prezența cianurilor și a halogenurilor, diantipiril metanul dă, cu o serie de elemente, compuși colorați sau greu solubili. Compusul cu fierul trivalent, de culoare galbenă, se extrage cu cloroform, în timp ce titanul și aluminiul rămîn în stratul apos. Pentru separarea acestor elemente se adaugă sulfocianură de amoniu ; în funcție de cantitatea în care se găsesc, titanul și aluminiul se determină gravimetric sau colorimetric.

Metoda propusă permite determinarea fierului și titanului în prezența fluorurilor, fosfaților și a unor cantități reduse de silice. Ea poate fi aplicată la analiza concentratelor titanifere, a bauxitelor, argilelor și a materialelor refractare, permițînd determinarea fierului si titanului în cantități de ordinul zecimilor și sutimilor de procente.

N. I. Șuikin și Tean Sin-Hua : **Unele probleme ale mecanismului transformării metilciclohexanului pe catalizatori de nichel-alumină la presiune ridicată de hidrogen.** Izvestia Akademii Nauk. Otd. him. nauk., nr. 10/1960, p. 1891. A fost studiată transformarea ciclohexanului, metil-ciclohexanului și a toluenului pe catalizatorul $Ni\text{-}Al_2O_3$ la 360°C. 20 at, raport molar hidrogen : hidrocarbură = 4 : 1 și viteză volumară 0,2 ore^{-1}. În aceste condiții au fost stabilite unele reacții secundare la transformarea metilciclohexanului : îngustarea de ciclu și o hidrogenoliză, atît a ciclului de șase, cît și a celui de cinci atomi de carbon.

A. V. Topciev, Ea. M. Paușkin, A. V. Nepreakina, P. G. Ananev și N. N. Dmitrevski : **Despre reacțiile hidrocarburilor în topituri metalice. Com. I. Accelerarea și frînarea cracării *n*-heptanului în aluminiu și sodiu topit.** Izvestia Akademii Nauk. Otd him.nauk., nr. 10/1960, p. 1892. Pentru prima oară s-a demonstrat că procesul de piroliză a *n*-heptanului în metalele topite — aluminiu și sodiu — are loc selectiv, depinzînd de mediul metalic. Aluminiul intensifică descompunerea termică a *n*-heptanului de la 57% la 99%, iar sodiul o frînează pînă la 5—6%. Gazele obținute conțin, în cazul mediului de aluminiu, 40—44% olefine și 12.22% hidrogen, iar al mediului de sodiu, 75—85% hidrogen și practic de loc olefine.

B. V. Tronov, A. N. Novikov: **Halogenarea hidrocarburilor aromatice și a derivaților lor în prezența amestecului sulfo-nitric.** Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestia vîșșih ucebnîh zavedenii, vol. III. nr. 5/1960, p. 872—875. Autorii prezintă un procedeu de halogenare a hidrocarburilor aromatice în prezența amestecului sulfo-nitric (H_2NO_3 $d = 1,4$ și H_2SO_4 $d = 1,84$), care înlocuiește în mod avantajos acizii fumans, sărurile de argint și alte substanțe indicate în literatură.

Au fost obținuți derivații iodurați și bromurați ai benzenului, toluenului, acidului benzoic, benzaldehidei, nitrobenzenului și difenilului. Sînt prezentate condițiile de efectuare a reacției, randamentele obținute, precum și unele considerații asupra mecanismului procesului.

V. I. Atroșcenko, E. I. Kordîș: **Despre raportul optim între procesele de oxidare a oxidului de azot și de absorbție a bioxidului de azot la fabricarea acidului azotic.** Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestia vîșșih ucebnîh zavedenii, vol. III, nr. 5/1960, p. 885—891. Studiul cuprinde o serie de variante de calcul al coloanelor de absorbție pentru diferite presiuni și distanțe între talere, considerîndu-se o valoare medie a randamentului talerelor.

Datele tehnologice de bază, identice în toate cazurile, sînt : temperatura acidului pe talerele 1 — 4 = 55 — 35°C, pe talerul 5 și următoarele = 35°C ; viteza gazului în coloană = 0,23 m/s ; concentrația acidului produs = 47% ; randamentul maxim de absorbție = 98%.

A fost determinat numărul talerelor în funcție de distanța între talere și de presiune. Pe baza acestor date au fost calculate : înălțimea coloanei, volumele specifice, rezistența și greutatea ei. Alegerea unor distanțe uniform crescătoare între talere duce la micșorarea greutății, înălțimii, volumului specific și rezistenței coloanei, ceea ce constituie un evident avantaj tehnico-economic.

A. I. Levcenko : **Coloranți acizi, derivați ai acidului 1-amino-2-naftol-4-sulfonic.** Himia i himiceskaia tehnologhia, Izvestia vîșșih ucebnîh zavedenii, vol. III, nr. 5/1960, p. 920—923. Prin oxidarea acidului 1-amino-2-naftol-4-sulfonic și a amestecului său cu acidul 2-amino-8-naftol-6-sulfonic, în mediu acid, cu clorat de sodiu, au fost obținuți coloranți acizi de culoare portocalie și cafenie. Coloranții prezintă indici de rezistență satisfăcători și pot fi utilizați pentru vopsirea lînii și mătăsii naturale.

V. P. Rojdestvenski, S. S. Krivolapov: **Reducerea minereurilor de fier sulfuroase cu amestecuri de gaz de sondă și vapori de apă.** Jurnal prikladnoi himii, vol. 33, nr. 12/1960, p. 2 622—2 627. A fost studiată într-o instalație de laborator de tip continuu reducerea concentratelor de minereuri sulfuroase bogate — cu 1,1% sulf — cu amestec de gaz de sondă și vapori de apă. Temperatura optimă de reacție este 950°C, concentrația aburului 45—50%, debitul de gaz 6 l/h, consumul specific de gaz ~ 10 l/30 g minereu.

În aceste condiții se realizează o reducere a fierului inițial la fier metalic de 97—98%, o micșorare a continutului de carbon la 2% și a sulfului la sub 0,12%.

V. V. Varghin, T. S. Țehomskaia: **Emailuri ușor fuzibile pe bază de metafosfați.** Jurnal prikladnoi himii, vol. 33, nr. 12/1960, p. 2 633—2 637. Sticla în compoziția căreia intră doi sau trei metafosfați dă o serie de emailuri ușor fuzibile și stabile din punct de vedere chimic. Rezultate optime au fost obținute cu amestecuri de metafosfați de Li-Na-Al ; Na-Ba-Al ; Na-Zn-Al.

Stabilitatea chimică și fuzibilitatea emailurilor pe bază de metafosfați poate fi mărită prin adaosul unor cantități mici de B_2O_3, TiO_2 și NaF.

G. S. Kolesnikov, S. L. Davîdova: **Polimerizarea dienelor cu duble legături izolate.** Uspehi himii, vol. 29, nr. 12/1960, p. 1 474—1 486. Sînt prezentate rezultatele unor lucrări experimentale în domeniul polimerizării ciclice a dienelor cu duble legături izolate. Astfel a fost stabilit că esterii polidialilici ai acizilor dicarboxilici sînt reprezentanții unui mare număr de polimeri, obținuți din combinații cu două duble legături izolate, care posedă o solubilitate anormală în solvenții organici și un grad de saturare avansat. La temperaturi și presiuni ridicate majoritatea acestor polimeri se transformă în materiale plastice transparente, fără a-și pierde solubilitatea. Acești polimeri ciclici prezintă un deosebit interes practic.

E. T. Denisov, N. M. Emanuel: **Cataliza cu săruri ale metalelor cu valență variabilă în reacțiile de oxidare în fază lichidă.** Uspehi himii, vol. 29, nr. 12/1960, p. 1 409—1 438. Articolul prezintă mecanismele reacțiilor de inițiere a lanțurilor de către catalizatori și mecanismele reacțiilor de rupere a lanțurilor pe catalizatori. Sînt descrise proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor de săruri catalitice în hidrocarburi și fazele macroscopice în procesul de oxidare catalitică a acestora. Lucrarea se încheie cu o serie de considerații asupra funcției de reglare a compoziției produșilor de oxidare de către catalizatori.

A. N. Mosevici, B. P. Nikolski, V. I. Paramanova, E. L. Mordberg: **Studiul adsorbției ionilor pe cărbune platinat prin schimbarea atmosferei gazoase.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 9/1960, p. 1 900—1 906. Au fost studiate adsorbția și desorbția pe cărbune activ platinat a ionilor Cs^+ și Br^- dintr-o soluție apoasă, în condițiile existenței deasupra soluției a unei atmosfere de aer sau hidrogen; lucrarea a fost realizată cu ajutorul unui aparat care permite studiul adsorbției și desorbției la aceeași probă de soluție. Adsorbția și desorbția au fost studiate în prezența și în absența soluțiilor tampon.

Atît în prezență de hidrogen, cît și în prezență de aer, adsorbția ionilor Cs^+ și Br^- decurge după regulile schimbului ionic pe cationiți și anioniți. Adsorbția și desorbția variază liniar cu *p*H-ul soluției. Prezența ionilor de sodiu în soluție micșorează gradul de adsorbție a ionilor de cesiu pe cărbune, în atmosferă de hidrogen.

A. V. Storonkin, M. M. Șult: **Unele probleme ale termodinamicii sistemelor eterogene cu mai mulți componenți. II. Condițiile de stabilitate a sistemelor eterogene.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 9/1960, p. 1 928—1 932. Într-o formă generală se discută condițiile de stabilitate a sistemelor eterogene față de variații de stare continue. Autorii au stabilit relații termodinamice care exprimă condițiile de stabilitate a sistemelor menționate. De asemenea, ei au stabilit relații între parametrii intensivi (temperatura, presiunea, potențialul chimic) și cei extensivi (entropia, volumul, masa) ai sistemelor eterogene. S-a constatat existența unui paralelism între variațiile izoterme-izobare ale potențialelor chimice ale componenților și conținutul lor global în sistemele eterogene cu mai mulți componenți.

V. B. Miller, P. I. Levin, G. P. Konareva, M. B. Neiman, N. S. Emikolopian: **Folosirea metodei cinetice cu atomi marcați la studiul oxidării metanului în prezență de nitrometan.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 9/1960, p. 1 980—1 986. Cu ajutorul metodei cinetice cu atomi marcați s-a arătat că în reacția de oxidare a metanului, catalizată de nitrometan, acesta din urmă este mai întîi descompus, iar apoi regenerat în urma reacției dintre metan și oxizii de azot. A fost determinată viteza de formare și descompunere a nitrometanului în prezență și în absență de oxigen. S-a constatat un schimb izotopic între nitrometan $C^{14}H_3.NO_2$ și CH_4, la temperatura de 473°K.

F. F. Volkenstein, S. M. Kogan: **Noțiunea de suprafață „cvasi izolată" în teoria chemosorbției.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 9/1960, p. 1 996—2 004. A fost studiat cazul unui semiconductor cu suprafață reală la care diferența dintre concentrația electronilor de pe suprafață și concentrația golurilor localizate pe suprafață este mică în comparație cu suma acestor concentrații. O astfel de suprafață are proprietăți specifice și este denumită de autori suprafață „cvasi izolată". La această suprafață poziția nivelului Fermi pe suprafața cristalului F_S este independentă de poziția lui în interiorul cristalului F_V. Aceasta înseamnă că proprietățile catalitice și de chemosorbție ale suprafetei semiconductorului sînt independente de proprietățile sale electronice de volum; astfel este eliminată influența volumului asupra suprafeței. De asemenea sînt discutate condițiile de obținere a unei suprafețe „cvasi izolate" în cazuri concrete.

M. M. Dubinin, M. M. Vișniakova, E. G. Jukovskaia, E. A. Leontiev, V. M. Lukianovici, A. I. Sarahov: **Studiul structurii poroase a corpurilor solide prin metode de sorbție. V. Folosirea diferitelor metode la studiul structurii macroporilor și a celor de mărime medie la cărbunii activi.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 9/1960, p. 2 019-2 029. Se prezintă un studiu detaliat al structurii macroporilor (cu raza de mii sau sute de mii de Å) și a celor de mărime medie (cu raza de zeci sau sute de Å) la diferite tipuri de cărbuni cu porozitate mare. Structura porilor a fost cercetată prin metoda condensării capilare a diferitor vapori (benzen, azot), metoda presării mercurului în pori și microscopia electronică. Rezultatele experimentale obținute permit aprecierea cantitativă a repartiției porilor de mărime medie în funcție de volumul și raza lor. Rezultatele obținute prin aplicarea metodei de sorbție a vaporilor de benzen și metoda presării mercurului în pori concordă, pe cînd rezultatele obținute pe baza sorbției vaporilor de azot sînt mai puțin satisfăcătoare.

V. S. Sotnikov, A. S. Belanovski: **Adsorbția ionilor unor metale la corodarea și spălarea siliciului.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 9/1960, p. 2 110-2 114. A fost cercetată comportarea față de siliciu a diferitor metale aflate ca impurități în reactivii folosiți la corodarea și spălarea siliciului. În acest scop au fost folosiți izotopi radioactivi ai Cu, Ag, Au, In, Sb, P, Fe, Zn, Rb și Na. Autorii constată că la corodarea și spălarea siliciului se adsorb 10^{14} — 10^{17} ioni/cm^2 siliciu, atunci cînd concentrația acestor ioni în soluția corosivă este de 1.10^{-3}—1.10^{-4} %. Siliciul adsoarbe din apa de spălare ionii de Cu, Ag, P, Fe, Zn, Rb, Na, Sb, In și Au.

Prin folosirea substanțelor complexante care formează combinații complexe stabile cu multe metale (cianuri de potasiu, ditizona, trilon B, cianura de metil) adsorbția ionilor de metale pe suprafața siliciului scade considerabil.

Lucrarea prezintă importanță pentru obținerea unor semiconductori pe bază de siliciu cu suprafața foarte pură.

I. A. Cernihov, D. F. Lukianov, A. B. Kozlova: **Chimia analitică a toriului. II. Determinarea complexometrică a toriului în concentrate monazitice după separarea lui pe cationitul KU-2.** Jurnal analiticeskoi himii, vol. 15, nr. 4/1960, p. 452—454. Autorii propun o metodă de determinare complexometrică în concentrate monazitice, după separarea prealabilă a toriului pe cationitul KU-2, în prezență de xilenol oranj folosit ca indicator. Determinarea se face prin titrare cu complexon III, la *p*H = 2,4—2,6. Deoarece zirconiul împiedică determinarea toriului, adsorbția zirconiului împreună cu toriul de cationit se evită prin adăugarea de acid tartric sau trioxiglutaric, care complexează zirconiul. Absorbția toriului pe cationitul KU-2 este cantitativă dintr-o soluție de acid clorhidric 35%. Metoda propusă a fost verificată la mai multe probe de concentrate monazitice.

L. I. Pavlenko: **Determinarea cantitativă chimico-spectrală a unor cantități mici de molibden și wolfram în minereuri.** Jurnal analiticeskoi himii, vol. 15, nr. 4/1960, p. 463—466. Se propune o metodă chimico-spectrografică pentru determinarea unor cantități mici de molibden și wolfram în diferite roci. Atunci cînd concentrația acestor elemente este mai mare de 10—4 %, minereul este analizat direct pe cale spectrografică. În cazul unui conținut mai mic de 10^{-4} % molibden și wolfram are loc o îmbogățire prealabilă pe cale chimică, iar concentratele obținute se analizează spectrografic. Sensibilitatea metodei propuse pentru determinarea molibdenului și wolframului în minereuri este de 2.10^{-6} %, respectiv 3.10^{-5} %.

A. A. Kuranov, V. D. Ponomareva, N. I. Centova: **Metodă spectrală pentru determinarea impurităților în iridiu și rodiu.** Jurnal analiticeskoi himii, vol. 15, nr. 4/1960, p. 478—840. Autorii propun o metodă de determinare a Pt, Pd, Au, Ru, Ir, Si, Fe, Cu, Al, Pb, Ba și Ni în rodiu metalic, precum și a Pt, Pd, Au, Ru, Rh, Si, Fe, Cu, Al, Pb și Ni în iridiu metalic. Pentru determinarea spectrografică a acestor impurități în rodiu și iridiu autorii indică un procedeu pentru prepararea etaloanelor necesare din pulberi ale elementelor respective. Aceste etaloane sînt identice cu cele obținute prin precipitare din soluții. Se discută influența diferitelor impurități asupra preciziei determinării rodiului și iridiului.

S. B. Savin, M. P. Volineț, I. A. Balașov, V. V. Bagreev: **Determinarea fotometrică a toriului din minereuri cu arsenazo II.** Jurnal analiticeskoi himii, vol. 15, nr. 4/1960, p. 446—551. Se propune o metodă fotometrică pentru determinarea unor cantități mici de toriu (10^{-2}—10^{-4} %) în minereuri, folosind ca reactiv arsenazo II. Pentru separarea toriului din minereuri autorii indică două variante:

a) După dezagregarea minereului cu acid fluorhidric, precipitatul rezultat, care conține fluoruri de toriu, calciu, elemente ale pămînturilor rare și urme din alte elemente, se dizolvă în acid clorhidric, se precipită hidroxizii respectivi cu hidroxid de amoniu, iar precipitatul de hidroxizi se tratează din nou cu acid fluorhidric. Fluorurile obținute se dizolvă în acid clorhidric și se determină toriul fotometric în această soluție cu arsenazo II.

b) După dezagregarea minereului cu acid fluorhidric, ionii F^- se îndepărtează prin evaporare cu $HCl + HClO_4$; toriul coprecipită cu oxalații elementelor pămînturilor rare. Oxalații obținuți se transformă prin calcinare în oxizi, care se dizolvă în acid clorhidric, iar în soluția obținută toriul se determină fotometric cu arsenazo II.

Lucrînd după ambele variante, pierderile nu depășesc 12—14%.

Analele Romîno-Sovietice — seria chimie — 1960

Cele patru numere ale Analelor Romîno-Sovietice de chimie apărute în anul 1960 conțin un bogat material documentar elaborat de specialiști sovietici și romîni.

În documentatul articol *„Starea actuală a teoriei valenței"*, I. K. Sîrkin ajunge la concluzia că în chimie experiența a depășit cu mult teoria. În acest sens, autorul articolului aduce o serie întreagă de date experimentale în ceea ce privește combinațiile chimice.

În articolul *„Combinații macromoleculare anorganice"*, V. Korșak și I. Mozgova scot în evidență varietatea structurilor întîlnite la combinațiile macromoleculare anorganice și particularitatea acestora de a avea predominant structuri heterocatenare spațiale.

V. Armeanu și C. Luca semnează articolul *„Despre solubilitatea combinațiilor complexe"*.

I. B. Gherlit, F. I. Pavlotkaia, S. S. Rodin se ocupă, în articolul *„Chimia noilor elemente"*, de chimia și tehnologia tehnețiului, a prometiului, a astatiniului și a franciului.

P. Spacu și J. Scherzer semnează articolul *„Unele aspecte ale combinațiilor complexe cu aminoacizi"*. Existența concomitentă a grupărilor bazice ($-NH_2$) și acide (-COOK) în moleculele aminoacizilor imprimă proprietăți chimice și fizico-chimice deosebite, nu numai moleculelor libere, dar și combinațiilor acestora cu metale.

P. Homikovski, L. G. Senatorskaia, Z. G. Serebreakonska publică lucrarea *„Folosirea substanțelor active de suprafață la obținerea și prelucrarea polimerilor"*. Autorii urmăresc în studiul lor: rolul substanțelor active de suprafață în procesul polimerizării, în tehnologia latexurilor și în industria fibrelor artificiale și sintetice.

În articolul *„Aspecte actuale din studiul unor combinații de incluziune"*, V. Vîntu și D. Săndulescu ajung la concluzia că tipul structurilor cristaline capabile să dea combinatii de incluziune nu depinde numai de considerațiile energetice, ci și de prezenta unor legături rigide, de exemplu Si-O din zeoliți sau metal -CN- metal.

Autorii articolului trec în revistă posibilitățile de formare a combinațiilor de incluziune.

Ocupîndu-se de *„Acțiunea ultrasunetelor asupra macromoleculelor"*, I. E. Elpiner studiază rolul diferitilor factori (natura solventului și a gazului, parametrii fizici ai moleculelor polimere, concentrațiile acestora etc.) în apariția procesului cunoscut în mecano-chimie sub denumirea de „degradare-combinară" sub acțiunea ultrasunetelor.

Pe lîngă articolele citate mai sus, Analele Romîno-Sovietice (seria chimie) publică studii teoretice generale și comunicări experimentale în următoarele domenii: chimie analitică, radiochimie, chimie tehnologică și biochimie.

Alături de alte publicații de specialitate, Analele Romîno-Sovietice (seria chimie) constituie un îndreptar prețios pentru cercetătorii și inginerii chimiști.

F. Joliot-Curie: **Opere alese.** Editura Academiei R.P.R. 1960. În introducerea lucrării este publicată o biografie a marelui savant francez și cîteva dintre cele mai valoroase comunicări ale lui F. Joliot-Curie. În cadrul comunicării *„Studiul electrochimic al radioelementelor. Diverse aplicații"*, F. Joliot-Curie concepe și un nou dispozitiv experimental pentru studiul electrochimic al radioelementelor. Sînt menționate principiul de funcționare și studiul mecanismului de depunere și determinare a potențialelor critice ale poloniului în mediu nitric. În continuare, este redat studiul influenței agenților chimici asupra condițiilor de depunere și unele rezultate în legătură cu proprietățile chimice ale poloniului; metodele de cercetare sînt extinse la studiul corpurilor inactive prezente în soluție în cantitate minimă.

În cadrul ciclului de comunicări: *„Radiația penetrantă Bothe-Becker. Dovadă experimentală a existenței neutronilor"* F. Joliot-Curie publică — singur, sau în colaborare cu I. Joliot-Curie — o serie de lucrări cu privire la: emisia de radiații γ de către borul iradiat cu particule α, energia cuantelor γ din radiația poloniului, emisia protonilor rapizi de către

substanţele care conţin hidrogen, natura radiaţiei pătrunzătoare produse în nucleele uşoare de către particulele α, noi dovezi despre existenţa neutronului, structura complexă a protonului şi masa neutronului etc. În cadrul ciclului de comunicări , *Originea şi studiul electronilor pozitivi*" sînt experimentate şi verificate previziunile lui Dirac asupra anihilării pozitronilor : totodată se dovedeşte că radiaţia puternică provocată de particulele α în beriliu produce electroni pozitivi în materia pe care o traversează.

În ciclul de comunicări *„Radioactivitatea artificială"*, existenţa transmiţătorilor este dovedită pe cale chimică.

„Fisiunea nucleelor de uraniu, toriu şi ioniu. Reacţii în lanţ. Energia atomică" cuprinde dovezi experimentale asupra fisiunii nucleelor de uraniu şi toriu sub acţiunea neutronilor, consideraţii asupra energiei neutronilor eliberaţi prin fisiunea nucleară a uraniului, punerea în evidenţă a reacţiei nucleare în lanţ şi metode fizice de extragere a radioelementelor rezultate prin fisiunea atomilor grei.

Un ciclu special de comunicări se referă la aplicaţiile radioelementelor artificiale în biologie.

Cartea „Opere alese" de F. Joliot-Curie nu este numai un omagiu adus de Academia R.P.R. marelui savant francez, dar şi un preţios material documentar pentru toţi cei care lucrează în domeniul radiochimiei.

U l m a n n : **Enciclopedie chimică industrială.** Ediţia a 3-a, vol. XI : **Răşini sintetice — litiu** (Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie XI. Band : Kunststoffe bis lithium). Capitolul privitor la răşinile sintetice începe printr-un istoric al perioadei 1827—1947, ocupîndu-se de descoperiri şi de autorii acestora.

Reacţiile tip care conduc la produse macromoleculare sînt împărţite în reacţii de policondensare, reacţii de polimerizare şi reacţii de poliadiţie. Proprietăţile fizice ale macromoleculelor sînt grupate dependent de structura şi greutatea moleculară a acestora. Sînt descrise cele două moduri de plastifiere : îmbătrînirea prin căldură sau prin modificarea compoziţiei substanţei şi plastifierea propriu-zisă, prin adiţie de plastifianţi. Sînt analizate apoi proprietăţile fizico-chimice ale diverselor materiale plastice.

Un spaţiu suficient de mare este rezervat prelucrării materialelor plastice. Aici este descrisă amănunţit tehnologia şi aparatura necesară prelucrării.

Capitolul privind materialele plastice se încheie cu descrierea metodelor fizico-chimice de control al produselor finite.

Capitolul privind cuprul, aliajele şi compuşii săi ocupă 141 pagini. Noutăţile din acest capitol se referă la unele aliaje — bromurile şi aliajele cupronichelice (norme germane) — precum şi la unii compuşi ai cuprului — oxiclorura cuproasă, sulfatul cupric şi complecşii.

Un capitol important al celui de-al XI-lea volum al Enciclopediei Ulmann este rezervat lacurilor şi vopselelor. Capitolul cuprinde monografiile principalelor categorii de lacuri, aducînd noutăţi, în special în ceea ce priveşte lacurile polivinilice, lacurile pe bază de uree, melamină, poliizocianaţi, răşini epoxi.

În ceea ce priveşte lactoflavina, se indică o trimitere la vitamine (capitol care nu a apărut încă în noua ediţie Ulmann) ; pentru lactoză, trimiterea este la hidraţi de carbon (vol. IX) ; pentru lanolină, la grăsimi din lînă (articol încă nepublicat) ; pentru lantan şi lantamide, la pămînturi rare (vol. VI) ; pentru latex, la cauciuc (vol. IX) ; pentru acid lauric, la grăsimi şi acizi graşi (vol. VII).

Capitolul privind produsele alimentare cuprinde 128 pagini, insistînd în special asupra conservării şi ambalajului. Lecitinei şi fosfatidelor le sînt rezervate patru pagini.

În capitolul privind pielea, tăbăcirea, vopsirea pieilor, tananţi, cea de-a treia ediţie a Enciclopediei Ulmann aduce noutăţi referitoare la tananţii sintetici şi unii compuşi tananţi minerali. De asemenea, se dau indicaţii privitoare la pielea sintetică. Capitolul despre cleiuri şi gelatine nu aduce nimic nou. Uleiul de in a fost studiat în vol. VII (grăsimi şi acizi graşi), iar gazul de iluminat în vol. IV şi X.

Capitolul privind substanţele folosite la iluminare expune succesiv : mecanismul iluminării, wolframaţii, compuşii uraniului, silicaţii, boraţii, fosfaţii puri, sulfurile şi seleniurile de zinc şi cadmiu.

Ultimul capitol al vol. XI al Enciclopediei Ulmann tratează despre leucoderivaţi, despre producerea şi măsurarea luminii, despre lignină şi litiu.

Zeitschrift für Chemie

Editura pentru industria de bază din Republica Democrată Germană a publicat recent primul număr al unei noi reviste de chimie, lunare, „Zeitschrift für Chemie". După cum menţionează şi prof. dr. Kurt M a y e r, preşedintele Societăţii de chimie din R D G., dezvoltarea rapidă a ştiinţei şi tehnicii, în special în domeniul chimiei, atrage după sine apariţia unui număr din ce în ce mai mare de publicaţii. Ca urmare, pentru chimişti devine dificilă realizarea unei priviri de ansamblu complete asupra unor domenii, chiar mai limitate, ale literaturii chimice. De aceea, mărirea numărului de publicaţii de chimie prin editarea unei noi reviste pare destul de riscată. Ceea ce a determinat Societatea de chimie din R D G. să hotărască totuşi apariţia revistei „Zeitschrift für Chemie" a fost convingerea că această revistă va veni în ajutorul chimiştilor, oferindu-le tocmai această privire de ansamblu, atît de necesară.

Revista va cuprinde atît articole monografice — în special cu caracter teoretic — cît şi scurte comunicări originale despre lucrări teoretice şi experimentale efectuate în toate domeniile chimiei, biochimiei, fizico-chimiei, geochimiei etc. Nu vor lipsi pagini de cronică şi recenzii.

Numărul 1 al revistei „Zeitschrift für Chemie", apărut în noiembrie 1960, cuprinde în cele 32 pagini un bogat şi interesant material.

Primul articol, semnat de S. S. R o g i n s k i — nume binecunoscut celor care se ocupă de probleme de cataliză — se referă la *„Mecanismul şi cinetica efectului catalitic al semi-conductoarelor"*, după conferinţa ţinută la şedinţa anuală a Societăţii de Chimie din R.D.G. la Leipzig. Este o lucrare teoretică care, cu ajutorul teoriei electronice, explică mecanismul activării moleculelor pe suprafaţa corpurilor solide şi noţiunile fundamentale pentru alegerea raţională a noi catalizatori ; la baza ei stau rezultate experimentale obţinute, în foarte multe cazuri, de autor şi colaboratorii săi.

Al doilea articol, semnat de I. P r i g o g i n e, este intitulat *„Probleme ale evoluţiei în termodinamica proceselor ireversibile"* şi reprezintă conferinţa ţinută la Moscova, la simpozionul internaţional despre originea vieţii. Lucrarea face consideraţii asupra problemelor vieţii, în lumina termodinamicii proceselor ireversibile, care permit o analiză mai exactă a legilor generale ale evoluţiei fizicii decît termodinamica clasică.

De la Institutul pentru chimie anorganică al Academiei de Ştiinţe din Berlin sînt publicate două comunicări, de asemenea cu caracter teoretic. În prima lucrare, *„Despre rolul bioxidului de siliciu la obţinerea pe cale termică a fosforului din apatită"*, autorul — F. W o d t k e — combate concepţia generală asupra reacţiilor de la prepararea fosforului din apatită şi cărbune în prezenţă de bioxid de siliciu — concepţie conform căreia silicea ar îndepărta P_4O_{10} din apatită ; autorul demonstrează că, dimpotrivă, apatita reacţionează cu silicea, formînd silicat de calciu şi monofosfat de calciu, care este mai uşor redus de cărbune decît apatita.

Cealaltă lucrare — *„Separarea şi determinarea polifosfaţilor cu grad de condensare pînă la 3 pe coloane de anioniţi"*, semnată de W. W i e k e r, face

parte din ciclul de note „*Contribuţii la chimia fosfaţilor şi arseniaţilor condensaţi*“ — una dintre temele principale de cercetări ale Institutului pentru chimia anorganică al Academiei de Ştiinţe din Berlin. În comunicare se arată că o metodă adecvată pentru analiză cantitativă de polifosfaţi cu grad de condensare pînă la 3 este cromatografia pe coloană cu anioniţi, întrucît dă rezultate mai precise decît cromatografia pe hîrtie. Cromatogramele permit aprecierea chiar calitativă a unor amestecuri, dar nicidecum determinarea cantitativă, din cauza unor fenomene de hidroliză observate pe cromatogramele developate în dizolvanţi acizi.

Un spaţiu relativ mare este rezervat scurtelor comunicări originale, în special din domeniul chimiei organice. Vom menţiona numai titlurile lor :

W. Strubell : Acţiunea timolului la uscarea uleiurilor grase.

M. Bergmann : Derivaţii *N.N'*-bis(tricloracetil) şi *N.N'*-bis(trifluoroacetil) ai sulfanil-amidei.

F. Wolf şi K. H. Schier : Analiza de NO_2/$NOCl/Cl_2$ în amestecuri de gaze.

H. Plischke : Descompunerea, la temperaturi înalte, a hexametilentetraaminei.

W. Strubell : Reacţia Diels Alder cu dietil-*p*-benzochinon-metid.

W. Strubell : O sinteză a 1-metil-4-izopropil-2-brom-cicloheptatrienei.

W. Strubell : O sinteză de cimil-sodiu.

H. Grosse-Ruyken şi R. Kleesaat : Combinaţii de adiţie a BF_3 la derivaţii de amino-silan şi descompunerea acestora.

L. Wolf, H. Franz, H. Hennig : Ferocenometria.

K. H. Segel : O tehnică îmbunătăţită de aplicare în cromatografia pe hîrtie.

H. Herzmann şi P. Venker : Difenilpicril ca reactiv pentru fenoli în cromatografia pe hîrtie.

W. Strubell : Prepararea 2,5-cimo-3,6-dihidroxi-*p*-chinonei.

W. Strubell : O notă despre chinaldine substituite, obţinute din 2-şi 3-amino-*p*-cimoli şi aldehidă crotonică.

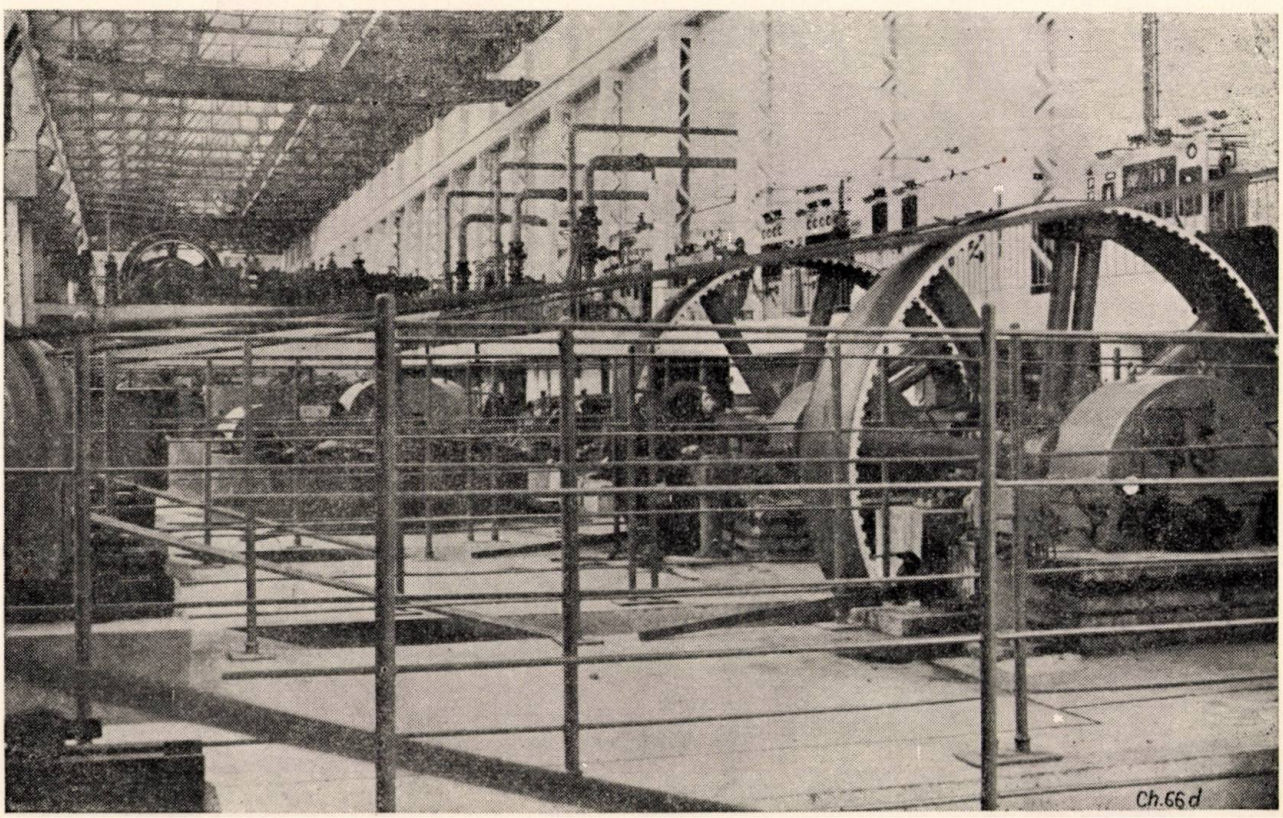
W. Uhlmann şi K. Krumholz : Prepararea *p*-brom-*N*-metil-anilinei.

Revista se încheie cu recenzii asupra unor lucrări de chimie germane şi străine.

Din această succintă privire de ansamblu se poate observa străduinţa comitetului de redacţie al revistei de a alege spre publicare material interesant şi variat. Desigur că numărul redus de pagini pus la dispoziţie nu a permis comitetului de redacţie să introducă în acest prim număr al revistei articole din unele sectoare mari şi importante ale chimiei — cum ar fi, de exemplu, sectorul de materiale plastice — sau articole cu caracter tehnico-economic. Probabil că vom întîlni asemenea articole în numerele următoare ale revistei.

Trebuie remarcat aspectul grafic al publicaţiei. Considerăm însă că ar fi necesară şi publicarea de rezumate ale articolelor — fie ca o prezentare, cum a încercat F. Wodtcke în lucrarea lui, fie sub formă de fişe separate, aşa cum obişnuiesc multe reviste tehnice.

Combinatul chimic nr. 1. Compresoare la fabrica de amoniac



„REVISTA DE CHIMIE“ — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia : Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria : str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

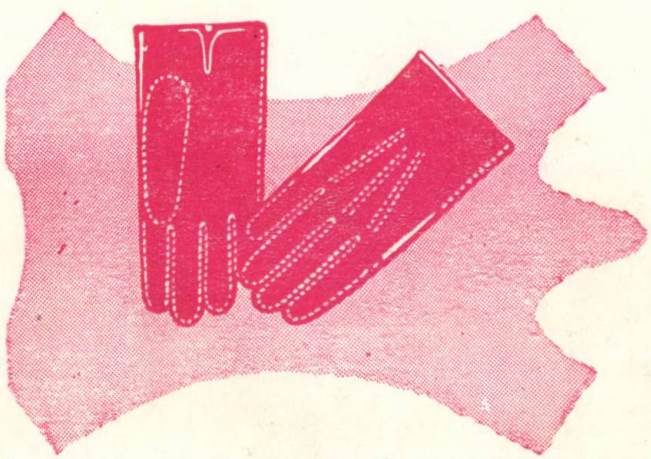
MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Din totdeauna

sămăluirea a constituit o operație importantă în tăbăcărie

În locul preparatelor de sămăluire din excremente, utilizate în trecut, chimia a elaborat preparate tanante enzimatice, care asigură o prelucrare igienică.

În felul acesta s-au creat concomitent premizele unei tehnologii sigure și controlabile.



De aceea specialiștii din tăbăcărie preferă în prezent **Pepsizimele** din sortimentul întreprinderii

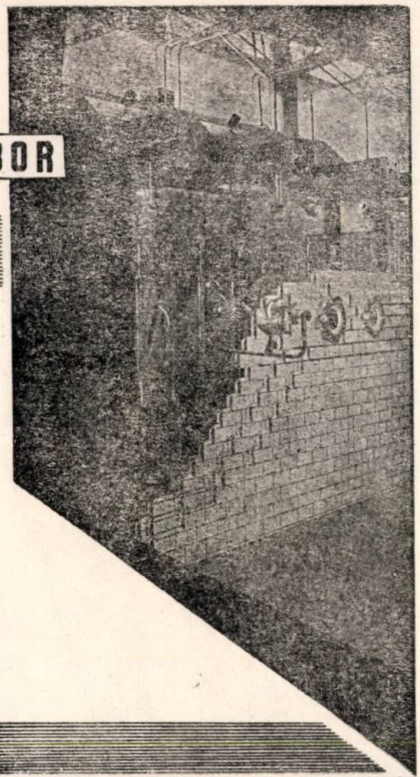
FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

UTILAJE PENTRU LABORATOARE CHIMICE ŞI RADIOCHIMICE



Mobilier de laborator

Celule incandescente

Aparatură pentru lucrări cu izotopi

Maşini moderne electronice de agitat

Cernătoare vibratoare electromagnetice cu site de control granulometric

***p*H—metre**

Cromatografe pentru geze după metoda Janak

Agitatoare magnetice

Pompe de vid cu 1 şi 2 trepte pînă la 30 m³/h

Vacuummetre etc.

LABORTECHNIK ILMENAU

Aparate şi utilaje de laborator

Ilmenau - Thüringen ● Mariengasse 1

Republica Democrată Germană

338

materiale de umplutură

active (întăritoare)

de culori deschise

pentru industria

c a u c i u c u l u i

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoff Gesellschaft

WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

UZINELE CHIMICE 9 MAI

PRODUC:

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE
IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE
SĂRURI BORICE
SĂRURI MERCURICE
SĂRURI GALVANICE
SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
SĂRURI DE BARIU
PRODUSE ANTIINCENDIARE
REVELATORI FOTOGRAFICI
ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE
OXIGEN
AZOT

ARGON

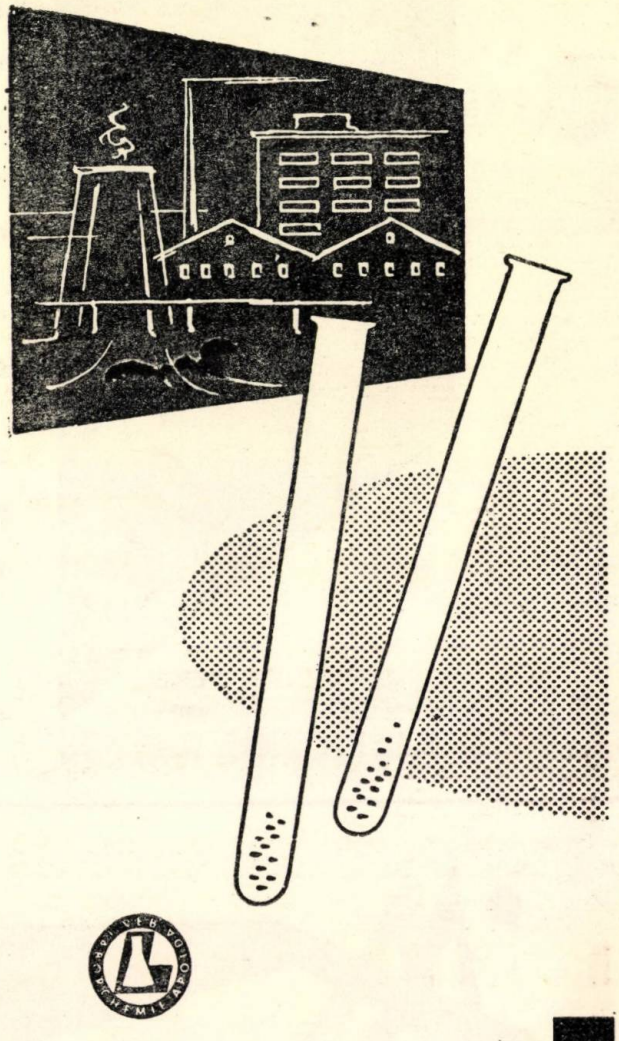
Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID 2·4 D

— Ierbicid selectiv pentru păioase, porumb și unele legume
— Stimulator în cultura tomatelor

Folosiți cu încredere

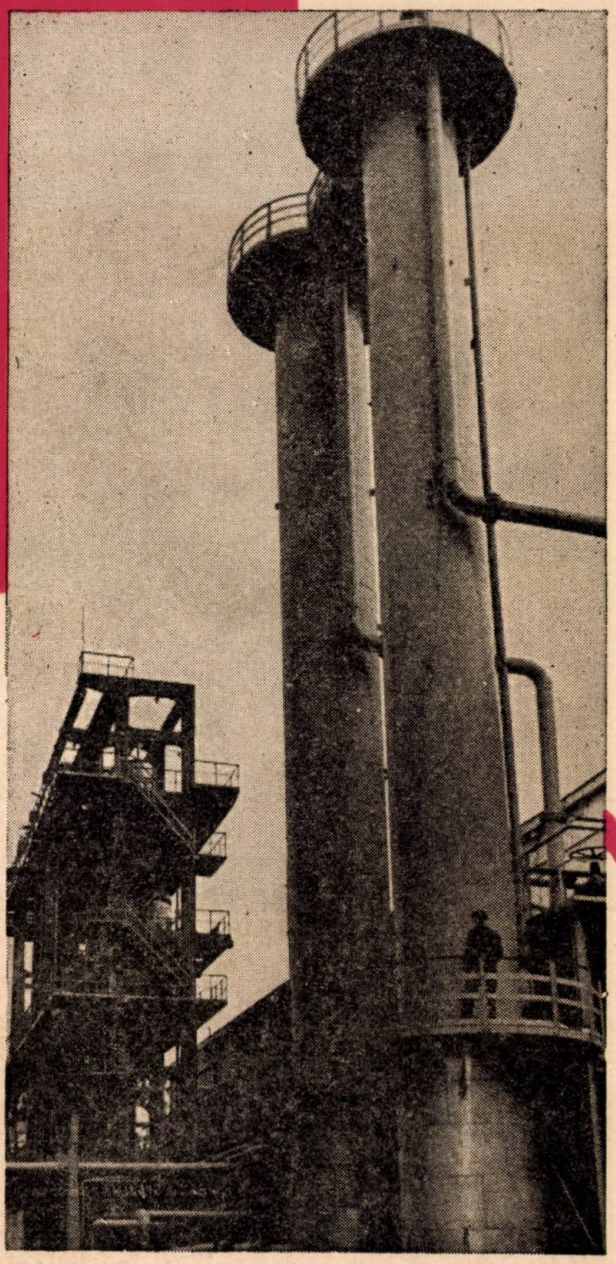
PRODUSELE FABRICATE DE UZINELE CHIMICE 9 MAI BUCUREȘTI
Bd. Ion Șulea nr. 246 bis
Telefon : 21.20.80



Fluorescein-sodiu
Acid percloric
m-Cloranilină
Acetat de sodiu
Xantogenat
Oxalat de feri-amoniu
Sulfocianură de amoniu

VEB LABORCHEMIE APOLDA
INDUSTRIE — und LABORCHEMIKALIEN
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Labor- und Industriechemikalien



I. Articole din bachelită modificată cu cauciuc

1. Ambalaje pentru industria cosmetică

II. Din aminoplast

1. Capace şi buşoane pentru flacoane şi borcane
2. Ambalaje diferite

III. Din celuloid

1. Plăci de diferite grosimi şi culori sidefate

Nota

Pentru producţia de serie, furnizorul execută proiectarea şi sculele necesare presării pieselor respective

COMBINATUL CHIMIC Făgăraş

ULTRAMARIN

FABRICAT LA „METALOCHIMICA" PLOIEȘTI

Pentru:

— vopsele în uleiuri,
— culoare complimentară pentru alb:
— în fabricarea zahărului,
— în soluțiile de var în gospodării,
— în construcțiile industriale,

folosiți:

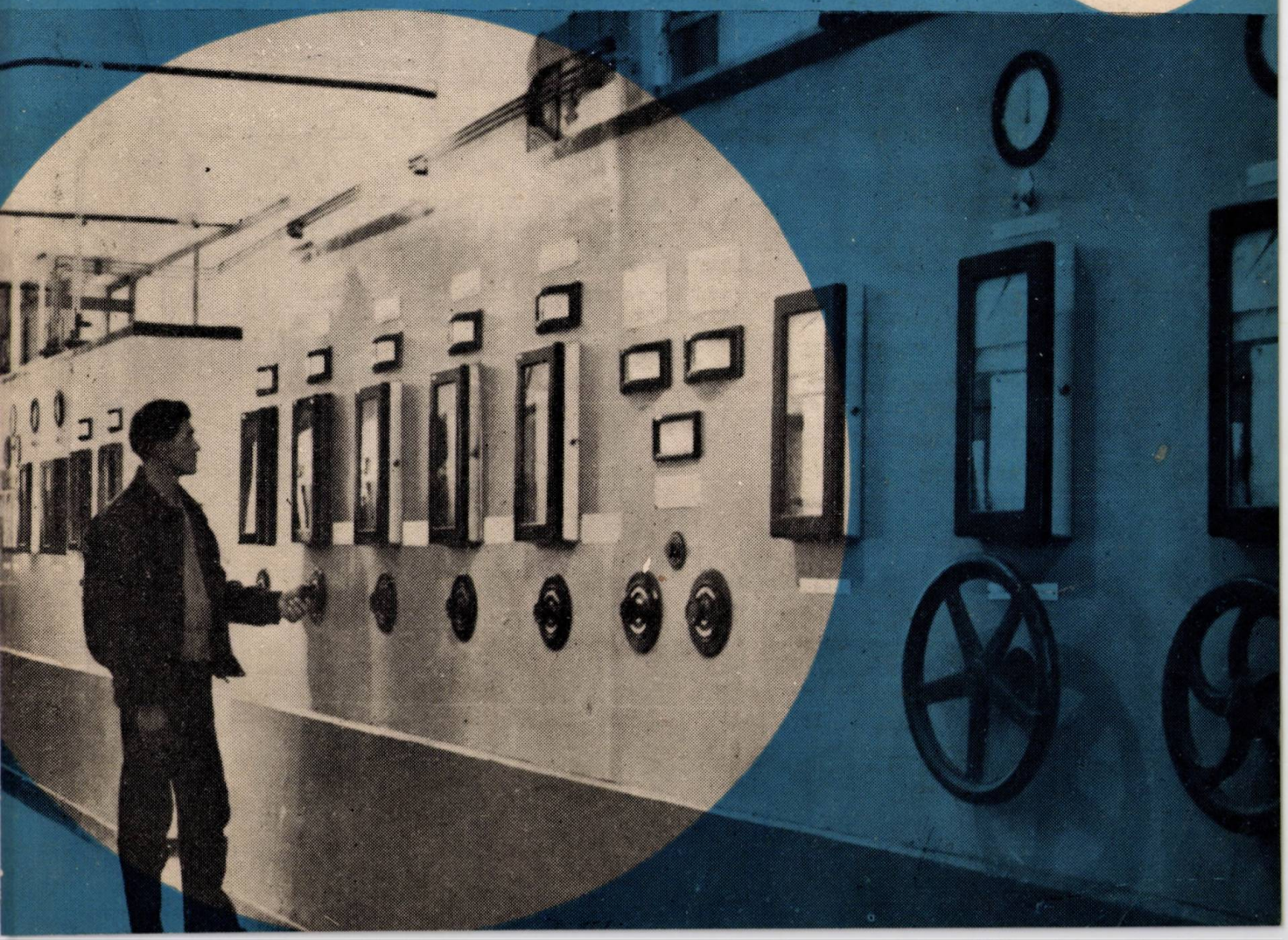
— pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

E. III. 46

REVISTA DE CHIMIE

R

București, mai 1961, Vol. 12, p. 257—312, nr. 5



REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 5, mai 1961

CUPRINS

Pag.

* * *, Sub conducerea partidului pe drumul dezvoltării continue a industriei chimice 257

I. Moldovan, Marele complex petrochimic de la Borzeşti 261

A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici, C. Udrea, Prelucrarea concentratelor complexe sulfuroase de metale neferoase grele în cuptor electric 265

G. Ioanid, F. Bunuş, M. Popescu, P. Berlinschi, Cîteva aplicaţii ale izotopilor radioactivi la combinatul chimic „Karl Marx" . . . 272

R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu, S. Kornbaum, Clorurarea polietilenei de joasă presiune şi compoundarea cu clorură de polivinil 275

H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, Ftalocianina de cupru. Sinteza anhidridă ftalică — uree — solvent 281

O. Solomon, E. Ceauşescu, S. Bittman, B. Hlevca, I. Florescu, E. Mihăilescu, I. Ciută, Polimerizarea stereospecifică a izoprenului cu trietil-aluminiu şi tetraclorură de titan. Nota I . . . 284

L. Alexandru, M. Opriş, Sinteza polivinilalcoolului. Nota II. Polimerizarea vinilacetatului în soluţie de metanol 287

D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze. IV. Introducerea probei în instalaţia de cromatografie de gaze 290

SCURTE COMUNICĂRI

M. Sterescu, V. Pelloni, Identificarea şi dozarea *o*-fenilendiaminei din apele reziduale, la sinteza 2-sulfanilamido-chinoxalinei (sulfachinoxalinei) prin cromatografie pe hîrtie 296

R. Socolovschi, Determinarea colorimetrică a zincului din plumb . . 296

LABORATOR

D. Săndulescu, O. Pete, L. Stănescu, A. Haneş, M. Enache, Analiza hidrocarburilor prin cromatografia de gaze. Nota I. Determinarea hidrocarburilor C_1—C_4 prin metoda cromatografiei de gaze (coloane de înaltă eficacitate prin adsorbţie cu lichid de acoperire) . . 297

I. Drăguşin, O nouă metodă de dozare complexometrică a sulfaţilor în prezenţa calciului şi magneziului 303

PROTECŢIA MUNCII

N. N. Dumitrescu, Pompe pentru detecţia substanţelor nocive din atmosfera locurilor de muncă 305

INFORMAŢII ECONOMICE 308

RECENZII 310

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă camera aparatelor de măsură şi control de la instalaţia de cracare a gazului metan — Secţia de amoniac — Combinatul chimic Făgăraş.

E 1446

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
*** Под руководством Румынской Рабочей Партии к непрерывному развитию химической промышленности	257
И. Молдован, Большой нефтехимический комплекс Борзешть	261
А. Антонеску, В. Мерчя, М. Фрухтер, И. Бок, М. Негулич и К. Удря, Переработка сернистых комплексных концентратов тяжелых цветных металлов в электрической печи	265
Г. Иоанид, Ф. Бунуш, М. Попеску, Применение радиоактивных изотопов на химическом комбинате им. Карла Маркса	272
Р. Михаил, Ф. Гергел, М. Стенеску, С. Корнбаум, Хлорирование полиэтилена низкого давления и компаундирование поливинилхлоридом	275
Х. Саниелевич, Ф. Бродман, Л. Теодореску, фталоцианин меди. Синтез фталевый ангидрид-мочевина-растворитель	281
О. Соломон, Е. Чаушеску С. Битман, Б. Хлевка, И. Флореску, Е. Михаилеску, И. Чиута, Полимеризация изопрена с триметилалюминием и четыреххлористым титаном. Сообщение I	284
Л. Александру, М. Оприш, Синтез поливинилового спирта. Сообщение II. Полимеризация винилацетата в растворе метанола	287
Д. Сэндулеску, Экспериментальная газовая хроматография. IV. Введение образца в установку для газовой хроматографии	290
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
М. Стереску, В. Пеллони, Обнаружение и определение о-фенилендиамина сточных водах при синтезе 2-сульфаниламидо-хиноксалина/сульфахиноксалина/ хроматографией на бумаге	296
Р. Соколовский, Колориметрическое определение цинка в свинце	296
ЛАБОРАТОРИЯ	
Д. Сэндулеску, О. Пете. Л. Стэнеску, А Ханеш и М. Энаке, Определение углеводородов при помощи газовой хроматографии. I-ая заметка. Определение углеводородов C_1-C_4 методом газовой хроматографии (на высокоэффективной колонке адсорбцией с жидкостью для покрытия)	297
И. Дрэгушин, Новый комплексометрический метод определения сульфатов в присутствии кальция и магния	303
ОХРАНА ТРУДА	
Н. Н. Думитреску, Насосы для обнаружения вредных веществ в атмосфере рабочих мест	305
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ	308
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ	310

А. Антонеску, В. Мерчя, М. Фрухтер, И. Бок, М. Негулич и К. Удря: **Переработка сернистых комплексных концентратов тяжелых цветных металлов в электрической печи.**

Изложены данные, полученные из опытов проведенных в электрической печи по переработке комплексных концентратов с низким содержанием тяжелых металлов /Pb, Cu, Zn,/ с целью извлечения в виде продуктов, которые можно переработать обычным путем. Показана использованная аппаратура и полученные технико-экономические параметры, а также перспективы внедрения процесса в промышленность.

Rev. Chim 12.5, p. 265
ДК 669.431: 669.53:669.331

Р. Михаил, Ф. Гергел, М. Стэнеску, С. Корнбаум: **Хлорирование полиэтилена низкого давления и компаундирования поливинилхлоридом.**

Было изучено хлорирование полиэтилена низкого давления с целью компаундирования хлорированного полимера с поливинилхлоридом для улучшения сопротивления удару этого материала при низких температурах и были получены удовлетворительные результаты.

Rev. Chim. 12,5 p. 275
ДК 678.742/.743

Х. Саниелевич, Ф. Бродман, Л. Теодореску: **Фталоцианин меди. Синтез фталевой ангидрид-моч вина-растворитель.**

Изучался синтез фталоцианина меди из фталевого ангидрида, мочевины, хлористой меди, в трихлорбензоле. Оптимальный катализатор молибдат аммония. После кислого пастообразования, стабилизации и дробления получен продукт хорошего качества с удовлетворительным выходом. Путем замены хлористой меди на хлорную медь устранена стабилизация и получен пигмент очень хорошего качества.

Rev. Chim. 12.5. p. 281
ДК 668.819.5

Л. Александру, М. Оприш: **Синтез поливинилового спирта. Сообщение II. Полимеризация винилацетата в растворе метанола.**

Было изучено влияние некоторых параметров на протекание реакции полимеризации винилацетата в растворе метанола и на качество полученного полимера. Был получен поливинилацетат с P выше 3000 при степени превращения 90-95%. Также изучалась непрерывная полимеризация.

Rev. Chim. 12.5. p. 287
ДК 678.744

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * *, Unter der Führung der Rumänischen Arbeiter Partei zur ständigen Entwicklung der chemischen Industrie	257
I. Moldovan, Das grosse petrochemiche Kombinat Borzești	261
A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici, C. Udrea, Die Verarbeitung der komplexen sulphidischen Nichteisenschwermetallkonzentrate im Elektroofen	265
G. Ioanid, F. Bunuș, M. Popescu, P. Berlinschi, Einige Anwendungen radioaktiver Isotope im chemischen Kombinat „Karl Marx"	272
R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu, S. Kornbaum. Chlorieren des Niederdruck Polyäthylens und Kompoundierung mit Polyvinylchlorid.	275
H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, Kupferphtalocyanin. Die Synthese Phtalsäureanhydrid-Harnstoff-Lösungsmittel	281
O. Solomon, E. Ceaușescu, S. Bittman, B. Hlevca, I. Florescu, E. Mihăilescu, I. Ciută, Die Polymerisation des Isoprens mit Triäthylaluminium und Titantetrachlorid. 1. Notiz	284
L. Alexandru, M. Opriș, Die Synthese des Polyvinylalkohols. 2. Notiz. Polymerisation des Vinylazetats in Metanollösung	287
D. Săndulescu, Experimentelle Gaschromatographie. IV. Die Probeneinführung in die gaschromatographische Anlage	290
KURZBERICHTE	
M. Sterescu, V. Pelloni, Die Identifizierung und Bestimmung des o-Phenylendyamin in Abwasser bei der Synthese des 2-Sulfanylamid Chinoxalins (Sulfachinoxalins) durch Papierchromatographie	296
R. Socolovschi, Die kolorometrische Bestimmung von Zink in Blei.	296
LABORATORIUM	
D. Săndulescu, O. Pete, L. Stănescu, A. Haneș, M. Enache, Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe durch Gaschromatographie. I-ter Bericht. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe C_1–C_4 durch die gaschromatographische Methode (in einer hochwirksamen Kolonne durch Adsorbtion mit einer Deckflüssigkeit)	297
I. Drăgușin, Ein neues komplexometrisches Verfahren zur Bestimmung der Sulfate in Anwesenheit von Calzium und Magnesium	303
ARBEITSSCHUTZ	
N. N. Dumitrescu, Pumpen zum Nachweis von Giftstoffen in der Atmosphäre der Arbeitsräume	305
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN	308
BUCHBESPRECHUNGEN	310

A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici und C. Udrea: **Die Verarbeitung der komplexen sulphidischen Nichteisenschwertmetallkonzentrate im Elektroofen.**

Die bei Versuchen im Elektroofen in der Verarbeitung von Konzentraten mit geringem Gehalt von Nichteinsenschwermetallen (Pb, Cu, Zn) im Hinblick auf deren Gewinnung in Form von auf gewöhnlichem Weg zu verarbeitenden Produkten erzielten Ergebnisse werden angeführt. Ferner wird die verwendete Anlage und die erzielten technisch-wirtschaftlichen Parameter beschrieben, wie auch die Perspektiven der Anwendung dieses Verfahrens im grosstechnischem Masstab.

Rev. Chim. 12, 5, p. 265

D.K. 669.431:669.538:669.331

R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu und S. Kornbaum: **Das Chlorieren des Niederdruck Polyäthylens und Kompoundierung mit Polyvinylchlorid.**

Das Chlorieren des Niederdruck Polyäthylens wird untersucht im Hinblick auf Kompoundierung des mit Polyvinylchlorid chlorierten Polymers zur Verbesserung seiner Schlagfestigkeit, vor alem bei tiefen Temperaturen. In dieser Richtung wurden befriedigende Ergebnisse erzielt.

Rev. Chim. 12, 5, p. 275

D.K. 678.742/.743

H. Sanielevici, F. Brodman und L. Teodorescu: **Kupferphtalocyanin. Die Synthese Phtalsäureanhydrid - Harnstoff - Lösungsmittel.**

Es wurde die Synthese des Kupferphtalocyanins aus Phtalsäureanhydrid, Harnstoff, Kupferchlorid, in Trichlorbenzol erzielt. Als geeignetester Katalysator erwies sich Ammoniummolybdat. Nach saurer Pastenverarbeitung, Stabilisierung und Mahlen wurde ein Erzeugnis von guter Qualität und befriedigender Ausbeute hergestellt.

Durch das Ersetzen des Kupfer-(I)-Chlorids durch Kupfer (II) Chlorid wurde die Stabilisation ausgeschaltet und ein hochwertiger Farbstoff gewonnen.

Rev. Chim. 12, 5, p. 281

D.K. 668.819.5

L. Alexandru und M. Opriș: **Die Synthese des Polyvinylalkohols. 2. Notiz. Die Polymerisation des Vinylazetats in Metanollösung.**

Es wird der Einfluss einiger Parameter auf den Verlauf der Polymerisations-Reaktion des Vinylazetats in Metanollösung und die Qualität des gewonnen Polymers untersucht. Es wurde ein Polyvinylazetat mit $\overline{P}$ über 3 000 bei einem Konversionsgrad von 90—95% erzielt. Die Polymerisation wurde im kontinuierlichen Verfahren untersucht.

Rev. Chim. 12, 5, p. 287

D.K. 678.744

SOMMAIRE

	Pag.
* * *, Sous la direction du Parti Ouvrier Roumain vers le développement continu de l'industrie chimique	257
I. Moldovan, Le grand complèxe petrochimique de Borzeşti	261
A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici, C. Udrea, Le traitement des concentrés sulfureux complèxes des métaux non-fereux lourds dans le four électrique	265
G. Ioanid, F. Bunuş, M. Popescu, P. Berlinschi, Quelques applications des isotopes radioactifs utilisés à l'usine chimique „Karl Marx"	272
R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu, S. Kornbaum, La réaction de chloruration du polyéthylène de basse pression et le compoundage à l'aide du chlorure de polyvinyl	275
H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, La phtalocyanine de cuivre. La synthèse anhydride phtalique-urée-solvent	281
O. Solomon, E. Ceauşescu, S. Bittman, B. Hlevca, I. Florescu, E. Mihăilescu, I. Ciută, La polymérisation de l'isoprène à l'aide du triéthyl-aluminium et du tétrachlorure de titane. I-ère Note	284
L. Alexandru, M. Opriş, La synthèse de l'alcool polyvinylique. II-ème Note. La polimérisation de l'acétate de vinyl dans une solution de méthanol	287
D. Săndulescu, Chromtographie éxperimentelle des gaz. IV. L'introduction de l'épreuve dans l'installation pour la chromatographie des gaz	290
BRÈVES COMMUNICATIONS	
M. Sterescu, V. Pelloni, L'identification et le dosage du *o*-phényl-diamine contenu dans les eaux résiduelles, au cours de la synthèse de la 2-sulfamyl-amido-quinoxaline (sulphaquinoxaline) à l'aide de la chromatographie sur papier	296
R. Socolovschi, Détermination colorimétrique du zinc dans le plomb	296
LABORATOIRE	
D. Săndulescu, O. Pete, L. Stănescu, A. Haneş, M. Enache, Détermination des hydrocarbures par chromatographie des gaz. I-ère Note. Le dosage des hydrocarbures C_1–C_4 par chromatographie des gaz (à l'aide d'une colonne d'haute éfficacité par adsorbtion d'un liquide de couverture)	297
I. Drăguşin, Nouvelle méthode compléxométrique de dosage des sulphates en présence du calcium et du magnésium	303
PROTECTION DU TRAVAIL	
N. N. Dumitrescu, Pompes destinées à détecter les substances nocives de l'atmosphère des lieux de travail	305
INFORMATIONS ECONOMIQUES	308
RECENSIONS	310

A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici et C. Udrea: **Le traitement des concentrés sulfureux complèxes des métaux non-ferreux lourds dans le four électrique.**

On présente les données obtenues pendant les expériences effectuées en utilisant un four électrique pour le traitement de certains concentrés complèxes à teneur réduite de métaux non-ferreux lourds (Pb, Cu, Zn) en vue de l'éxtraction de ces derniers dans des produits qui peuvent être traités par les méthodes usuelles. On présente les appareils utilisés et les paramètres techniques et économiques obtenus ainsi que les perspectives de l'utilisation de ce procédé à échelle industrielle.

Rev. Chim. 12, 5, p. 265

C.D. 669.431:669.538:669.331

R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu et S. Kornbaum : **La réaction de cloruration du polyéthylène de basse pression et le compoundage à l'aide du chlorure de polyvinyl.**

On a étudié la réaction des cloruration du polyéthylène de basse pression en vue du compoundage du polymère chloruré à l'aide du chlorure de polyvinyl pour l'amélioration de le résistence aux chocs de ce dernier, spécialement aux températures basses. Dans ce sens on a obtenu des résultats satisfaisants.

Rev. Chim. 12, 5, p. 275

C.D. 678.742/.743

H. Sanielevici, F. Brodman et L. Teodorescu: **La phtalocyanine de cuivre. La synthèse anhydride phtalique-urée-solvent.**

On a étudié la synthèse de la phtalocyanine de cuivre à partir de l'anhydride phatlique, urée, chlorure cuivreux, en solution de trichlorbenzène. On a constaté que le meilleur catalyseur a été le molybdate d'ammonium. Après l'obtention de la pâte acide, stabilisation et broyage on a obtenu un produit de bonne qualité, avec un rendement satisfaisant.

Par remplacement du chlorure cuivreux par le chlorure cuivrique on a éliminé la stabilisation, tout en obtenant un pigment de très bonne qualité.

Rev. Chim. 12, 5, p. 281

C.D. 668.819.5

L. Alexandru et M. Opriş : **La synthèse de l'alcool polyvinylique. II-ème Note. La polimérisation de l'acétate de vinyl dans une solution de méthanol.**

On a étudié l'influence de certains paramètres sur le déroulement de la réaction de polymérisation de l'acetate de vinyl dans une solution de méthanol et sur la qualité du polymère résulté. On a obtenu du polyacétate ayant $\overline{P}$ au dessus de 3 000 à une conversion de 90—95%.

On a étudié la polymérisation en système continu.

Rev. Chim. 12, 5, p. 287

C.D. 678.744

CONTENTS

	Pag.
* * *, Under the leadership of the Roumanian Worker's Party to a continous development of the chemical industry	257
I. Moldovan, The great petrochemical complex of Borzești	261
A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici, C. Udrea, Processing the complex sulphide concentrates of non-ferrous metals in electric furnaces	265
G. Ioanid, F. Bunuș, M. Popescu, P. Belinschi, Some applications of the radioactive isotopes at the „Karl Marx" chemical works	272
R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu, S. Kornbaum, The chlorination of low pressure polyethylene and its compounding with polyvinyl chloride	275
H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, The copper phtalocyanine. The phtalic anhydride-urea-solvent synthesis	281
O. Solomon, E. Ceaușescu, S. Bittman, B. Hlevca, I. Florescu, E. Mihăilescu, I. Ciută, The polymerisation of isoprene with triethyl aluminium and titanium tetrachloride. Ist report	284
L. Alexandru, M. Opriș, The synthesis of polyvinyl alcohol. Note II. Polymerisation of vinylacetate in methanol solution	287
D. Săndulescu, Experimental gaseous chromatography. IV. The introduction of the sample in the gaseous chromatography apparatus	290
BRIEF REPORTS	
M. Sterescu, V. Pelloni, Identification and dosing of o-phenylen-diamyde in residual waters during the synthesis of 2-sulphanilamydo-chinoxaline ((sulpnochinoxaline) by means of paper chromatography	296
R. Socolovschi, Colorimetric determination of zinc in lead	296
LABORATORY	
D. Săndulescu, O. Pete, L. Stănescu, A. Haneș and M. Enache, The determination of hydrocarbons by gas chromatography. Ist report. The determination of the hydrocarbons C_1–C_5 by gas chromatography (in a high efficient column by adsorption with a covering liquid)	297
I. Drăgușin, A new complexometric method of determining sulphates in the presence of calcium and magnesium	303
WORK PROTECTION	
N. N. Dumitrescu, Pumps designed for detecting the injurious substances in the atmosphere of working places	305
ECONOMIC NEWS	308
BOOK REVIEWS	310

A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici and C. Udrea: **Processing the complex sulphide concentrates of non-ferrous metals in electric furnaces.**

Results are given of experiments carried out in electric furnaces by processing some complex concentrates with low content of non-ferrous heavy metals (Pb, Cu, Zn), in view of extracting them as products processible by the usual ways. The equipment employed as well as the technical and economic parameters obtained and industrial-scale utilization prospects are pointed out.

Rev. Chim. 12, 5, p. 265

D.C. 669.431:669.538:669.331

R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu and S. Kornbaum: **The chlorination of low pressure polyethylene and its compounding with polyvinyl chloride.**

The chlorination of low pressure polyethylene has been studied in view of compounding the chlorinated polymer with polyvinyl chloride in order to improve the shock resistance of the latter especially at low temperatures. Satisfactory results have been achieved in this connection.

Rev. Chim. 12, 5, p. 275

D.C. 678.742/.743

H. Sanielevici, F. Brodman and L. Teodorescu: **The copper phtalocyanine. The phtalic anhydride-urea-solvent synthesis.**

The synthesis of the copper phtalocyanine out of phtalic anhydride, urea, cuprous chloride in trichlorbenzene has been studied. The optimum catalyst was the ammonium molybdate. Following the obtention of an acid paste, stabilization and grinding, a good quality product has been obtained with satisfactory yields.

The stabilization has been eliminated by replacing the cuprous chloride with cupric chloride and a high quality pigment was obtained.

Rev. Chim. 12, 5, p. 281

D.C. 668.819.5

L. Alexandru and M. Opriș: **The synthesis of polyvinyl alcohol. Note II. Polymerisation of vinylacetate in methanol solution.**

The influence of several parameters on the development of the polymerisation reaction of vinylacetate în methanol solution and the quality of the resulting polymer has been studied. A polyvinylacetate has been obtained with $\overline{P}$ over 3 000, at a conversion step of 90—95%. The polymerisation under continuous conditions has also been studied.

Rev. Chim. 12, 5, p. 287

D.C. 678.744

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 5 Mai 1961

SUB CONDUCEREA PARTIDULUI, PE DRUMUL DEZVOLTĂRII CONTINUE A INDUSTRIEI CHIMICE

Asemenea tuturor oamenilor muncii din patria noastră, muncitorii, inginerii şi tehnicienii din industria chimică au primit cu entuziasm deosebit Directivele C.C. al P.M.R. cu privire la întrecerea socialistă în cinstea aniversării partidului.

Hotărîţi să cinstească cu noi succese marea sărbătoare a poporului nostru, ei au pornit o însufleţită bătălie pentru îmbunătăţirea continuă a calităţii produselor, sporirea producţiei, reducerea preţului de cost şi realizarea de însemnate economii peste plan.

Nu există unitate a industriei chimice în afara întrecerii, nu există colectiv care să nu raporteze noi şi noi succese în cinstea aniversării partidului.

PRODUSE CLORO-SODICE DE ÎNALT NIVEL CALITATIV

Planul de măsuri din sectorul industriei chimice anorganice cuprinde obiective concrete şi în ceea ce priveşte îmbunătăţirea calităţii produselor cloro-sodice.

La Uzinele chimice Turda, de exemplu, se va obţine tetraclorură de carbon de 98%, prin modificarea coloanelor de rectificare, în vederea separării cloroformului de tetraclorura de carbon şi stabilizarea cu difenilamină sau etanolamină.

Îmbunătăţirea calităţii sodei calcinate şi reducerea consumului specific de amoniac, iată sarcina de bază a colectivului Uzinei de sodă Govora.

Datorită măsurilor tehnico-organizatorice luate, încă de la începutul lunii martie, calitatea sodei calcinate a fost îmbunătăţită faţă de luna februarie. Astfel, prin eliminarea calcarului mărunt, concentraţia bioxidului de carbon s-a mărit cu 4%. O mare atenţie au acordat chimiştii de la Govora automatizării extragerii laptelui de bicarbonat din coloane, ceea ce a făcut ca pierderile de gaze să fie înlăturate.

Din cantitatea de sodă calcinată produsă în ultima lună, peste 90% a fost de calitate superioară.

În cursul primului trimestru al anului curent, la Combinatul chimic Borzeşti s-a obţinut îmbunătăţirea calităţii sodei caustice din celule cu diafragmă de la 93% la 94—94,5% hidroxid de sodiu. Acum se efectuează lucrări în scopul ridicării concentraţiei sodei caustice la 95%.

Principala lucrare care va contribui la ridicarea concentrării produsului este modificarea sistemului de recirculare forţată la faza a II-a evaporare, pentru funcţionarea continuă.

CÎT MAI MULTE FIRE ŞI FIBRE SINTETICE DE CALITATEA I-a

La Uzina de fire şi fibre sintetice de la Săvineşti, problema calităţii se află în fruntea preocupărilor. S-a preconizat realizarea unei creşteri a procentului de fire sintetice de calitatea I-a cu 10% mai mult faţă de nivelul cel mai înalt de calitate realizat în 1960.

În acest scop s-a trecut la determinarea şi menţinerea parametrilor optimi de funcţionare a instalaţiilor de polimerizare şi filare, asigurarea alimentării polimerizării cu lactamă de calitate constantă pentru eliminarea variaţiilor de la polimerizare.

Angajamentul colectivului Uzinei de la Săvineşti prevede şi sporirea producţiei globale pe anul 1961 cu 5 000 000 lei, îndeplinirea planului de producţie cu 10 zile înainte de sfîrşitul anului şi realizarea de economii peste sarcina reducerii preţului de cost în valoare de 2 000 000 lei.

Să ne oprim la cîteva exemple sugestive din lupta colectivelor de la relon pentru calitate. La secţia polimerizare, inginerii Maria Ionescu, *candidată de partid,* Valeriu Momanu, *utemist, şi alţii, au studiat modul de îmbunătăţire a procesului tehnologic pentru a obţine produse de calitate. Ei au reuşit să înlocuiască acidul adipic, care se importa, cu acidul acetic, fabricat în ţară. În felul acesta, condiţiile de lucru la polimerizare s-au îmbunătăţit, ceea ce a făcut ca secţia textil, care primeşte materia primă de la polimerizare, să aibă o frecvenţă de ruperi mai mică.*

Un alt colectiv, în frunte cu comunistul Vasile Tisu, *a conceput un aparat pentru uscarea fibrelor sintetice cu ajutorul lămpilor infraroşii. A fost îmbunătăţit astfel fluxul tehnologic la această operaţie precum şi calitatea produselor.*

INSECTICIDE CÎT MAI EFICACE PENTRU AGRICULTURĂ

Producţia de insectofungicide se află în continuă creştere şi se depun eforturi pentru îmbunătăţirea calităţii produselor. Astfel, la Uzinele chimice Turda, obţinerea unui detexan cu 73% izomer pp' se va face prin distilarea cloralului şi condensarea cu monoclor rectificat.

Un hexaclorciclohexan lipsit de umiditate şi ulei se va obţine prin sistematizarea fluxului tehnologic şi montarea unui uscător la combinatul chimic „Karl Marx".

Măsura luată la Combinatul chimic Borzeşti pentru intensificarea antrenării monoclorbenzenului la faza de condensare a cloralului cu monoclorbenzen contribuie la modificarea concentraţiei în substanţă activă, pînă la 70%. Întrecerea socialistă se desfăşoară în continuare pentru obţinerea unor concentraţii de 77% izomer γ.

SORTIMENTE SUPERIOARE DE NEGRU DE FUM

La uzina „Nicolae Teclu" s-au luat măsuri pentru a se ridica indicele de structură a negrului de fum activ de furnal la 8—10% iod şi 1,20—1,40 cm^3 ulei/g, corespunzător produselor superioare. Aceasta se obţine prin reglarea regimului reactoarelor la condiţiile optime stabilite în cursul experimentărilor.

Prin adaptarea metodei de granulare, folosită pentru negrul de fum de tip furnal prin stabilirea condiţiilor de umiditate, de turaţie a tamburului şi încărcării orare a acestuia, se tinde la satisfacerea cerinţelor celor mai exigente în ceea ce priveşte granularea negrului de fum.

ÎNTRECEREA COLECTIVULUI DE LA „COLOROM"

La fabrica „Colorom" se lucrează la realizarea fineței produselor neozon, celofar și fenotiazină la un reziduu de maximum 1% pe sita de 1 600 ochiuri pe cm² și reducerea conținutului de insolubile la maximum 1% pe sita de 1 600 ochiuri pe cm². În acest scop se experimentează măcinarea pe fiecare sistem de moară disponibilă pentru a se stabili care este cea mai bună.

Totodată, prin schimbarea catalizatorului sulfat de fier cu soluție de clorură feroasă se reduce conținutul de insolubile la maximum 0,5%, îmbunătățindu-se calitatea microsinei.

CU 25% MAI MULTĂ ACETILENĂ LA UZINA CHIMICĂ RÎȘNOV

Antrenați în întrecerea socialistă în cinstea sărbătoririi partidului, muncitorii, inginerii și tehnicienii Uzinei chimice Rîșnov raportează noi succese în producție. Colectivul uzinei a pus în funcțiune o nouă instalație de fabricare a acetilenei, fapt care a dus la sporirea producției de acetilenă cu 25%.

În uzină au fost confecționate și montate noi coloane de distilare pentru acetat de vinil. Un aport deosebit la îndeplinirea angajamentelor în întrecerea socialistă au adus fruntașii în producție Dumitru Manu, Jean Blănaru, Paul Coțiuba *și alții.*

Specialiștii fabricii studiază în momentul de față condițiile optime de polimerizare a acetatului de polivinil, obținut din acetilena de arc, în comparație cu acetilena din carbid. Scopul cercetărilor este asigurarea stabilității emulsiilor de acetat de polivinil la minimum 90 zile de la data fabricării.

MATERIALE PLASTICE TOT MAI BUNE PENTRU INDUSTRIE ȘI LARG CONSUM

La fabricile de mase plastice și rășini sintetice din țara noastră a început să se aplice o serie de măsuri concrete privind îmbunătățirea continuă a calității produselor.

În atenția colectivului Fabricii de mase plastice din cadrul Combinatului chimic Făgăraș stă bachelita. Obținerea unei bachelite pentru scopuri electrotehnice se realizează aici prin montarea unui dispozitiv pentru deferizarea bachelitei. Totodată prin încălzirea valțurilor cu apă supraîncălzită se asigură un regim constant de temperatură și se obține un produs omogen.

În cadrul fabricii se va trece la omogenizarea bachelitei praf în vederea obținerii de loturi cu caracteristici constante. Se lucrează, de asemenea, la obținerea unei game de bachelită de culori deschise.

Prin modificarea utilajelor (uscătoarele și omogenizatorul) și a fluxului tehnologic se va obține un aminoplast omogen și cu caracteristici constante de curgere.

Îmbunătățirea maselor plastice și a rășinilor sintetice se află în curs și la Combinatul chimic din orașul Victoria. Este vorba în special de adezivii ureo-melamino-formaldehidici. Specialiștii fabricii se ocupă cu realizarea unei rețete pentru obținerea adezivului sintetic modificat cu melamină, în scopul îmbunătățirii rezistenței la umiditate a plăcilor aglomerate din fibre lemnoase.

La Fabrica de mase plastice București se lucrează la obținerea unui sortiment nou de granule din clorură de polivinil pentru fabricarea cablurilor speciale. Se pune la punct rețeaua de fabricare pentru obținerea unor granule de clorură de polivinil care să asigure exploatarea în condițiile cerute, la minus 30°C.

În domeniul fabricării țevilor din materiale plastice pentru hidroameliorații se execută o serie de studii și se fac experimentări. Scopul lor este obținerea unor țevi pentru aspersiune, rezistente la șoc. Aceasta se va realiza prin stabilirea unei rețete care să asigure țevilor din clorură de polivinil caracteristicile cerute manevrărilor sigure pe teren.

Prin proiectarea și realizarea matrițelor respective se vor putea produce fitinguri din clorură de polivinil fără inserție metalică, care să asigure îmbinarea țevilor.

RITM SUSȚINUT DE CONSTRUCȚII ȘI MONTAJE PE ȘANTIERELE INDUSTRIEI CHIMICE

În timp ce chimiștii din secțiile productive obțin noi realizări în lupta pentru îmbunătățirea calității și sporirea producției, pe șantiere, constructorii, montorii și instalatorii asigură scurtarea termenelor de dare în funcțiune a obiectivelor industriale și social-culturale.

Din totalul de utilaje care vor contribui la sporirea producției de îngrășăminte azotoase a Combinatului de la Roznov, pînă acum s-au montat aproape 50%. Pe șantier se lucrează intens la montajul instalațiilor de presiune înaltă la fabrica de amoniac și continuă montajul utilajului la fabrica de uree.

În întrecere se urmărește îmbunătățirea calității lucrărilor, scurtarea termenelor de execuție și ridicarea continuă a nivelului de pregătire profesională. Rezultate bune au obținut brigăzile de instalatori conduse de Adrian Iordache, *cele de zugravi conduse de* Nicolae Chițibuș, *brigăzile de dulgheri conduse de* Francisc Bodo.

Pe șantierul de la Săvinești, lucrările s-au concentrat la obiectivul Rolanul mare. Cu sprijinul specialiștilor sovietici se continuă montatul fabricii de oxigen care va fi terminată în curînd. Grupul de compresoare a fost montat și se lucrează la asamblarea grupului de turbo-compresoare. Montajul continuă și la secțiile de fabricare a acidului cianhidric, acetilenei, precum și la secția de filare-etirare.

Constructorii și montorii de pe șantierele Văii Trotușului traduc în viață angajamentele luate în cinstea sărbătoririi partidului. Ei au raportat intrarea în probe tehnologice cu 6 luni înainte de termen a secției de tricrezilfosfat de la Combinatul chimic Borzești.

Pe un front larg se execută montajele utilajelor care constituie linia I-a de fabricare a Combinatului de cauciuc sintetic, care va produce fenol-acetonă. Cu ajutorul macaralei Derik de 40 t se continuă, de asemenea, montajul utilajelor grele la instalația de cracare a butanului.

Pentru a se crea condiții de viață tot mai bune lucrătorilor industriei chimice de pe Valea Trotușului se continuă în ritm viu construcțiile social-culturale. Anul acesta în orașul Onești se vor da în folosință peste 1 950 de apartamente pe o suprafață locuibilă de 19 000 m² și se vor construi alte 1 000 de apartamente.

Pe șantierul Uzinei de acid sulfuric și superfosfat de la Năvodari se continuă lucrările la noua linie de acid sulfuric unde se montează utilajele secției de prăjire a piritei și secției de absorbție.

Industria chimică a capitalei se dezvoltă necontenit. La Uzina de anvelope Popești-Leordeni se continuă montajul pieselor și al legăturilor de conducte la secția de vulcanizare și a început montajul dozatoarelor la secția de amestec. Lucrări pentru punerea în funcțiune a noi secții productive și sporirea capacității secțiilor existente se execută la Uzinele „9 Mai" și la fabrica „SIN".

★

Succesele obținute pînă acum de către lucrătorii din industria chimică sînt o chezășie a viitoarelor realizări. Ei asigură partidul și guvernul că nu-și vor precupeți eforturile pentru a raporta noi succese în întrecerea socialistă pentru înflorirea continuă a industriei chimice din țara noastră.

MARELE COMPLEX PETROCHIMIC DE LA BORZEŞTI

Ing. dr. I. Moldovan

În cadrul programului de dezvoltare a industriei chimice, petrochimia ocupă un loc central. În raportul Comitetului Central la Congresul al III-lea al Partidului, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej arată : „Prin prelucrarea superioară a ţiţeiului, dezvoltarea petrochimiei şi a chimizării gazelor naturale se vor obţine produse petroliere şi chimice de mare valoare economică"... „În domeniul prelucrării ţiţeiului ne propunem să facem un efort deosebit pentru reutilarea tehnică a rafinăriilor ; în afară de complexul de rafinare catalitică şi extracţie a aromatelor de 1 milion tone/an, ce se va pune în funcţiune anul viitor la Ploieşti, se vor construi noi instalaţii bazate pe cele mai moderne procedee cunoscute de reformare catalitică, hidrocracare, hidrogenare şi altele la rafinăria de la Brazi, Borzeşti, Teleajen, ceea ce va permite îmbunătăţirea calităţii tuturor produselor, sporirea producţiei de motorină, ridicarea considerabilă a calităţii benzinelor şi uleiurilor, asigurînd totodată materiile prime necesare industriei petrochimice"... „Pentru dezvoltarea industriei cauciucului sintetic şi a altor produse de sinteză, se prevede, în afara marelui complex petrochimic de la Borzeşti, care va intra treptat în funcţiune cu începere de anul acesta, şi pe lîngă lărgirea capacităţilor de producţie în întreprinderile existente, punerea în funcţiune a unui nou complex petrochimic la Ploieşti şi începerea construcţiei unei noi fabrici de cauciuc sintetic, înlocuitor al cauciucului natural".

Această linie de dezvoltare este bazată pe o analiză profund ştiinţifică, care prevede valorificarea superioară şi economică a resurselor naturale la nivelul tehnicii celei mai moderne, perspectiva largă care se deschide chimiei — avînd la bază complexe industriale mari — şi posibilităţile aproape inepuizabile de dezvoltare a petrochimiei.

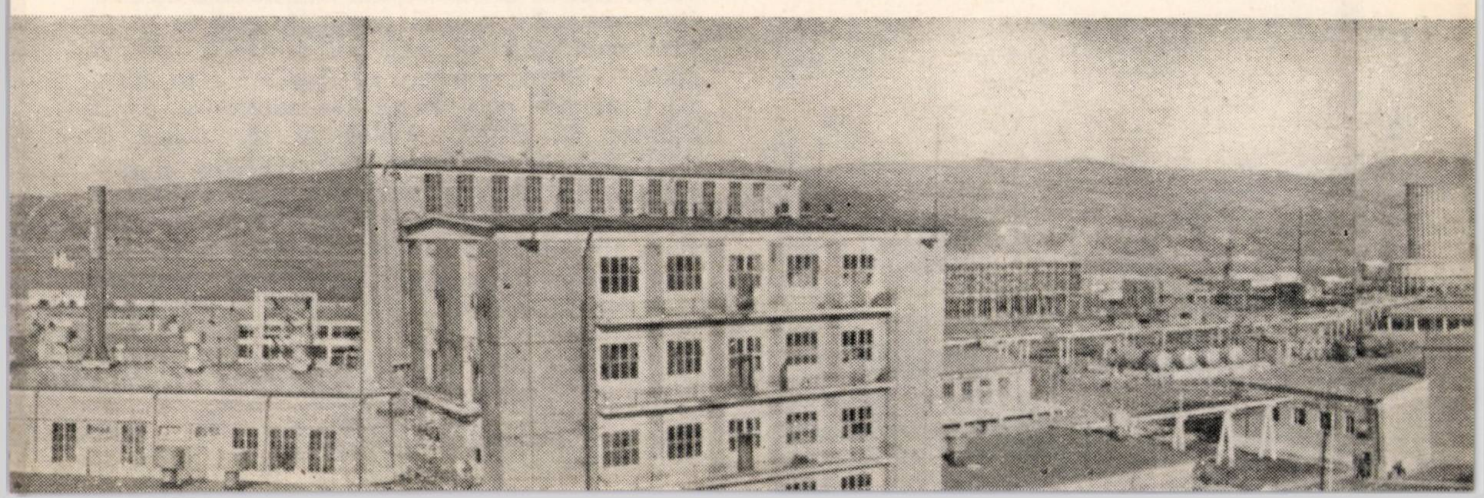
Utilizînd ca materie primă gazele de sondă, gazele de rafinărie, gazele naturale şi produsele petroliere se pot obţine cauciuc sintetic, materiale plastice, fire şi fibre sintetice, antidăunători, detergenţi, solvenţi. Faţă de importanţa acordată fracţiunilor C_2 şi C_4 din gazele de rafinărie, fracţiunea C_3 era cu cinci ani în urmă neglijată ca sursă de materie primă. Deoarece în prezent prin procedee moderne se obţin atît polipropilenă, acrilonitrili şi izopentan, cît şi compuşi oxigenaţi şi compuşi cloruraţi cu o largă utilizare practică, se impune reconsiderarea balanţei fracţiunii C_3.

Complexul petrochimic de la Borzeşti realizează — pe o întindere de 6 km — o îmbinare de producţie între Rafinăria Borzeşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi Combinatul chimic Borzeşti, constituind o formă superioară de cooperare şi de organizare a producţiei socialiste. Termocentrala de la Borzeşti şi oraşul muncitoresc Oneşti întregesc ansamblul industrial modern care contribuie în măsură considerabilă la industrializarea Moldovei.

Prin proiectare, livrări de utilaje, asistenţă tehnică, specializarea cadrelor şi acordarea de credite, U.R.S.S. a dat în construirea complexului petrochimic Borzeşti un sprijin deosebit de puternic, bazat pe principiul relaţiilor frăţeşti de colaborare şi într-ajutorare tovărăşească între ţările lagărului socialist.

Pentru asigurarea din timp a bazei energetice a complexului industrial, a fost construită anticipat şi a intrat în funcţiune termocentrala de la Borzeşti. Termocentrala este înzestrată cu instalaţii moderne : cazane de înaltă presiune, agregate de 25 şi 50 MW, turbine cu contrapresiune şi cu condensare în prize, staţie de epurare avansată a apelor de alimentare a cazanelor, comandă centrală automată, sistem economic de recirculare a apelor şi recirculare a condensului ; printr-o reţea de termoficare ea asigură necesarul de abur pentru producţia industrială şi încălzirea oraşului Oneşti. Concepţia de proiectare permite dezvoltarea termocentralei pe măsura necesităţilor comple-

Fig. 1. Combinatul chimic Borzeşti, vedere parţială.



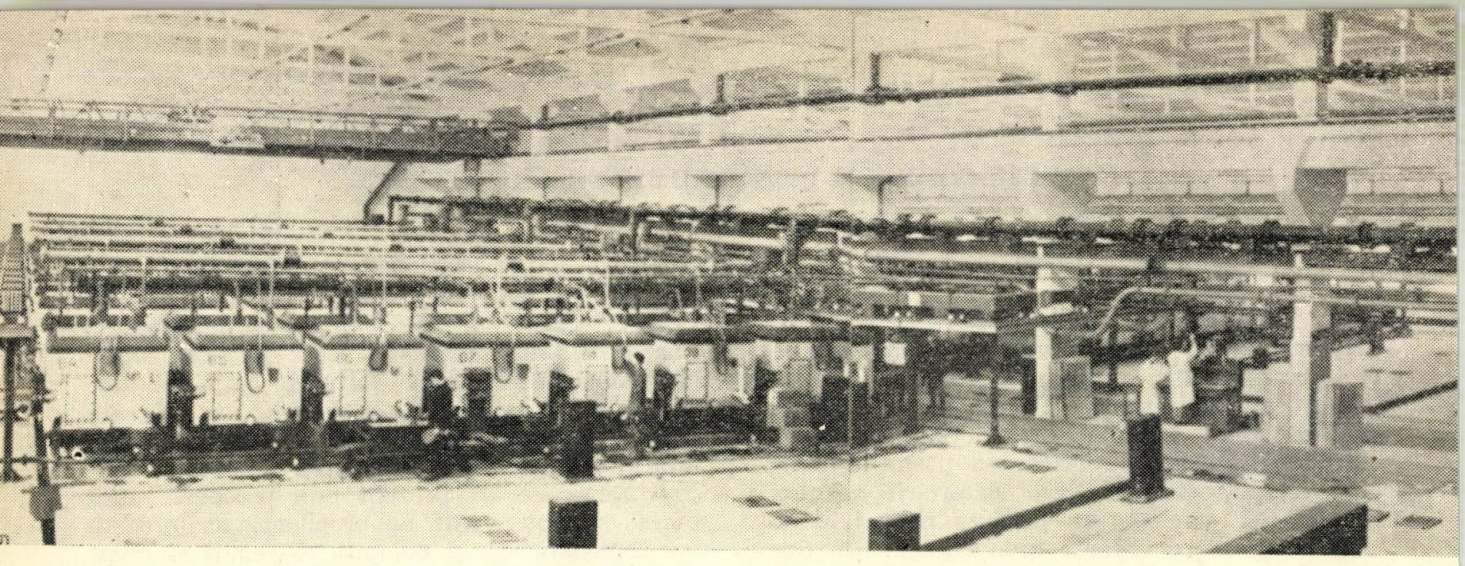


Fig. 2. Combinatul chimic Borzeşti, secţia de electroliză.

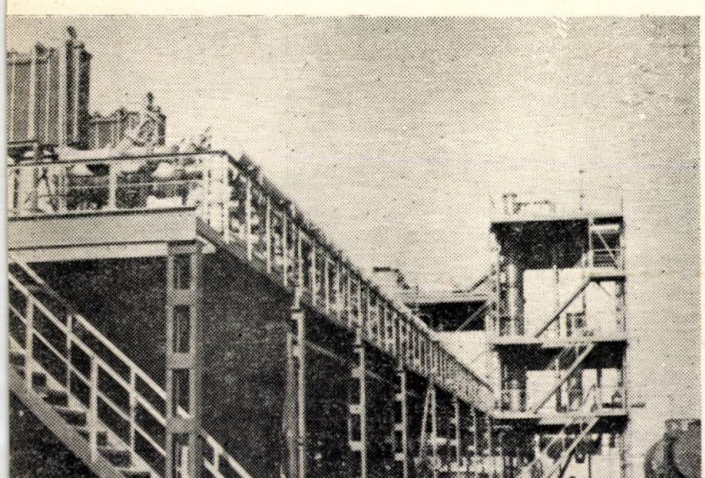
xului industrial. Pentru asigurarea necesarului de apă a fost construit un baraj pentru apă industrială şi o captare de apă potabilă.

Concepţia unitară în proiectare a fost păstrată şi pe linia construirii drumurilor. Şoseaua betonată pînă la Adjud, drumul de centură în jurul complexului industrial, aleea pentru ciclişti şi pietoni, construcţia interioară a reţelelor de drumuri uzinale, drumurile din oraş, legătura de troleibuse cu oraşul cuprind într-o reţea unică uzina şi ansamblul, într-un armonios plan general de sistematizare.

Distanţat de complexul industrial printr-o zonă sanitară se ridică oraşul muncitoresc Oneşti, cu aproximativ 6 500 apartamente, cuprinzînd : un complex cultural, un complex sportiv, o bază administrativă, două şcoli în funcţiune şi a treia în construcţie — cu săli de clasă pentru 3 000 elevi. O reţea comercială bine aprovizionată, cu magazine moderne, unele organizate pe principiul autodeservirii, asigură cu alimente şi bunuri de larg consum locuitorii noului oraş modern din Moldova.

Caracteristici principale ale complexului industrial Borzeşti sînt amplasarea majorităţii instalaţiilor în aer liber şi înălţimea coloanelor, a construcţiilor metalice şi a podurilor de conducte din şi între combinate. Este frapantă claritatea planurilor generale uzinale pentru asigurarea unor fluxuri tehnologice continue şi pentru zonificarea netă a secţiilor de fabricaţie şi a secţiilor auxiliare, cu posibilităţi de extindere impuse de ritmul de dezvoltare a industriei petrochimice.

Fig. 3. Combinatul chimic Borzeşti, secţia de acid clorhidric.



Combinatul chimic de la Borzeşti va asigura în mare măsură atît sporirea producţiei de antidăunători cît şi lărgirea sortimentului acestora, pentru satisfacerea necesităţilor agriculturii. Se vor produce insecticide — hexacloran şi detexan—antimălurice — gramizan— ierbicide — 2,4-D (acidul 2,4-diclorfenoxiacetic). Va exista o secţie specială de condiţionare ; pînă în anul 1965 se vor produce cel puţin 26 000 t antidăunători (substanţă activă), într-un sortiment larg ; în specialitate, aceasta va fi cea mai mare unitate din sud-estul Europei.

În cadrul Combinatului chimic Borzeşti se vor produce şi 36 000 t/an clorură de polivinil în suspensie şi emulsie, folosind ca materie primă acidul clorhidric gazos şi acetilena obţinută prin cracarea în arc electric a metanului îmbogăţit cu hidrocarburi.

Producţia de solvenţi cuprinde tetracloretanul, tricloretilena şi clorura de metilen, cu largi posibilităţi de dezvoltare viitoare a sortimentelor pe bază petrochimică. În cadrul cooperării cu Combinatul de cauciuc sintetic se va fabrica clorură de aluminiu pentru alchilări ; se livrează Rafinăriei Borzeşti soluţie de sodă caustică 50%. Producţia actuală cuprinde şi clorul lichid, acidul clorhidric, soda caustică solidă, clorura de var pentru înălbire şi monoclorbenzenul.

Secţia de bază pentru asigurarea necesarului de clor al Combinatului chimic este electroliza ; capacitatea ei de producţie este de 30 000 t/an sodă caustică, existînd şi posibilităţi de sporire. Sarea necesară electrolizei este adusă pe conducte sub formă de saramură de la Slănicul Moldovei. Celulele de electroliză, cu diafragmă, de 25 000 A, sînt moderne şi prezintă avantajul exploatării simple şi sigure. Clorul obţinut se lichefiază prin frig, la —35°C, şi se distribuie prin dispecer central în secţiile de fabricaţie. Acidul clorhidric se obţine în instalaţii automate, amplasate în aer liber,

cu sobe metalice și răcitoare de grafit, cu absorbție adiabatică.

Pentru evitarea efectelor toxicității benzenului și reducerea pericolului de inflamabilitate, secția de monoclorbenzen, cu coloană foarte intensivă de clorurare, este amplasată tot în aer liber. Foarte modernă este și secția de clorurare fotochimică a benzenului, unde se produce hexacloran 17% izomer γ.

Pe baza documentației și utilajului din U.R.S.S., folosind experiența acumulată în proiectarea secției de clorură de polivinil de la Turda, Iprochim a realizat un ansamblu de montaj reușit pentru fabricarea clorurii de polivinil, îmbunătățind secția de monomer.

Prin integrarea în cadrul complexului petrochimic Combinatul chimic Borzești are ample posibilități pe linia asimilării de produse noi petrochimice. O pondere deosebită va dobîndi prelucrarea fracțiunilor C_2 și C_3 în produși cloruraţi și oxigenați, și lărgirea sortimentului de solvenți organici.

În scopul satisfacerii atît a exigențelor normale privind benzina cu cifră octanică ridicată, uleiurile de calitate, obținerea de randamente superioare la prelucrare, cît și asigurarea prin procedee avansate a materiilor prime petrochimice, rafinăriile moderne urmăresc să aplice scheme noi de profilare în domeniul prelucrării țițeiului. Din punctul de vedere al prelucrării petrochimice prezintă importanță deosebită la cracarea catalitică separarea fracțiunii C_4 în instalațiile de absorbție-fracționare gaze (A.F.G.), hidrogenarea etanului și propanului în etilenă, separarea gazelor la un grad înalt de puritate, reformarea catalitică pentru aromate, în primul rînd pentru acoperirea necesarului de *n*-butan-butilene, propilenă, etilenă și benzen al combinatului de cauciuc sintetic. Procedeele pentru obținerea benzinelor superioare și a olefinelor necesare prelucrării petrochimice se perfecționează continuu, ca urmare a unor cercetări extrem de asidue. Rafinăria de la Borzești se profilează pe o schemă corespunzătoare nivelului tehnicii moderne; astfel, după U.R.S.S., sîntem prima dintre țările lagărului socialist care posedă instalații de cracare catalitică.

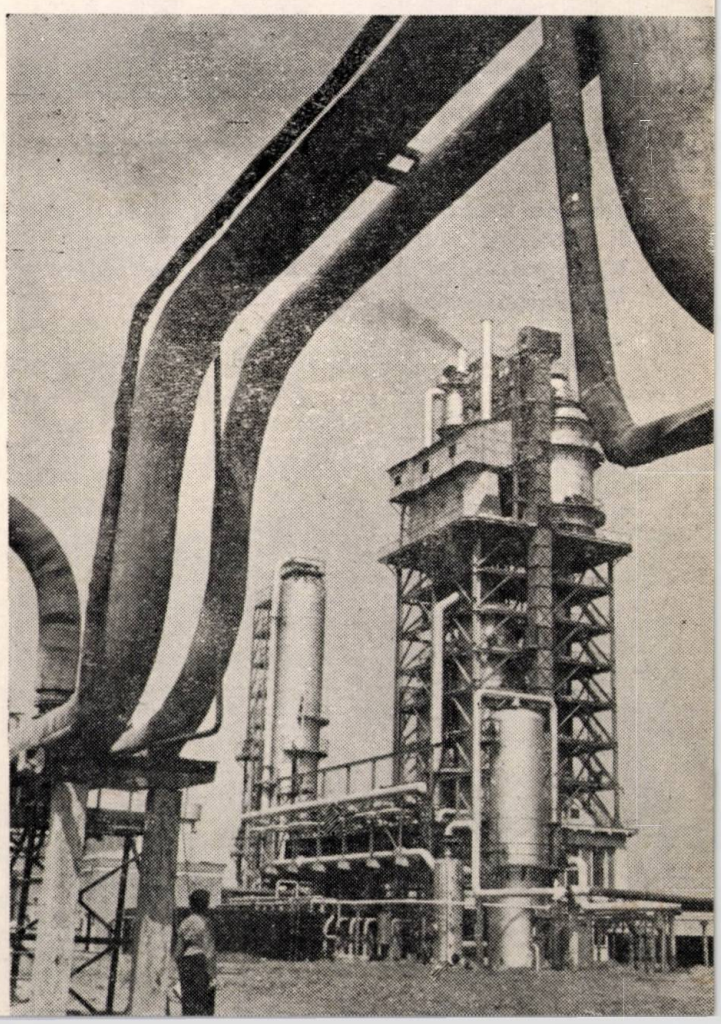
Conform Hotărîrilor Congresului al III-lea al P.M.R., în cadrul planului șesenal va intra în funcțiune Combinatul de cauciuc sintetic, cu capacitatea de producție 50 000 t/an, care va folosi gazele petroliere.

Industria cauciucului sintetic începe cu primul proiect sovietic, terminat în mai 1931, pentru fabricarea cauciucului sintetic S.K.B. din alcool etilic, după metoda savantului sovietic S. V. Lebedeev. În același an s-au obținut în instalații pilot 400 kg cauciuc sintetic pe baza unor materii prime petroliere și a alcoolului etilic. Conform proiectului, prima fabrică de cauciuc sintetic a fost construită în timp record, intrînd în funcțiune în anul 1933.

Dacă încă în faza incipientă au existat discuții în ceea ce privește alegerea procesului tehnologic pentru definitivarea sortimentului de bază — fiind necesare în acest scop lucrări de pilot — în prezent, ținînd seamă de evoluția deosebită a fabricării cauciucului sintetic, această analiză se impune cu și mai mare acuitate. La stabilirea profilului Combinatului de cauciuc sintetic de la Borzești a existat la început tendința aplicării metodei Lebedeev, de fabricare a cauciucului din alcool etilic. Întrucît exista însă avantajul posibilității de valorificare a *n*-butanului din gazele de sondă și a *n*-butanului și *n*-butenului din fracțiunea C_4 de la instalațiile de absorbție-fracționare gaze din cadrul rafinăriilor, s-a impus din punct de vedere economic obținerea butadienei pe această cale. La alegerea tipului de cauciuc sintetic a existat și considerentul necesității unui sortiment de cauciuc de utilizare universală, similar tipului S.K.S. sau G.R.S. A fost ales, drept al doilea monomer, α-metil-stirenul, care poate fi obținut din propilenă și din benzen, cu dehidrogenarea izopropilbenzenului format. În aceeași instalație, cu mici completări, se pot obține și sorturile S.K.S. (cauciuc sintetic butadienă-stiren) și S.K.N. (cauciuc sintetic butadienă-nitril acrilic).

La compararea cauciucului sintetic butadienă α-metil-stiren cu cauciucul sintetic butadienă-stiren rezultă că sînt similare, cauciucul S.K.-M.S. fiind chiar superior în ceea ce

Fig. 4. Instalația de cracare catalitică.



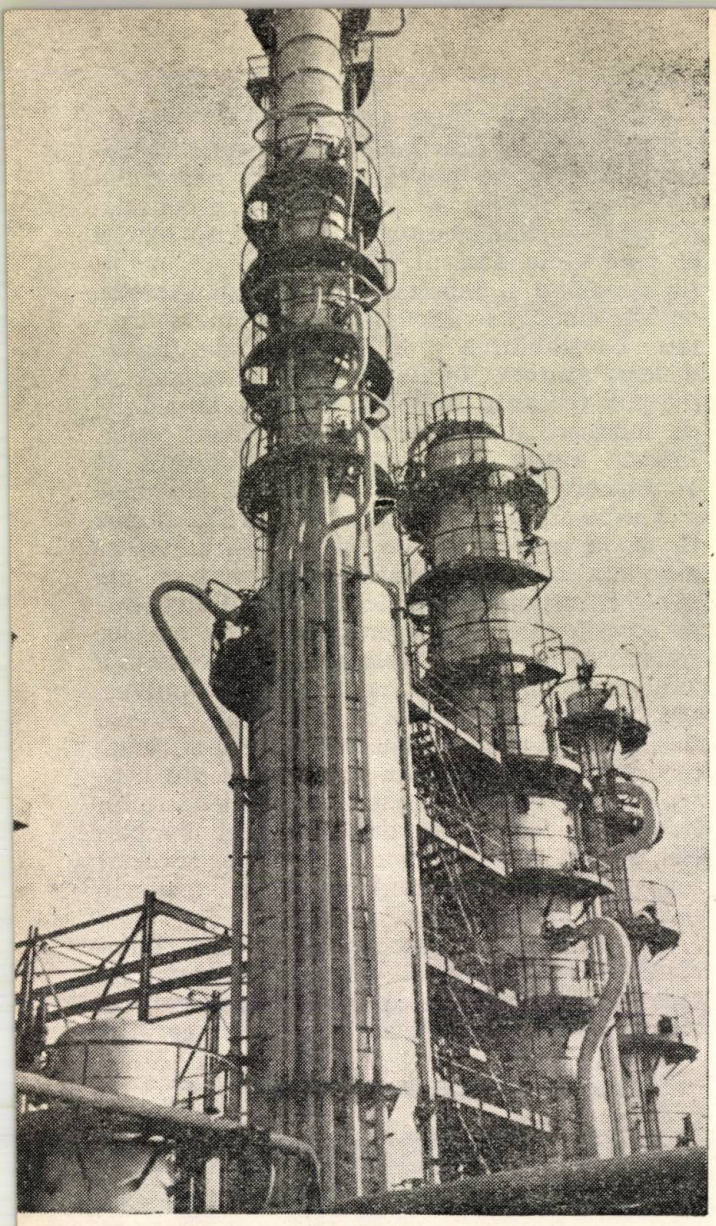


Fig. 5. Instalația absorbție—fracționare gaze.

privește indicii de alungire, deformare, rupere la flexiuni repetate, curba de histeresis și chiar o comportare mai bună în exploatare a benzii de rulare.

Fabricația cauciucului sintetic S.K.-M.S. cuprinde secții de bază care se succed : izopropilbenzen, metilstiren, divinilbenzen, polimerizare, prelucrare. Purificarea gazelor este realizată într-o serie de instalații pe fiecare fază de lucru, începînd cu îndepărtarea primară a izobutilenei din fracțiunea C_4.

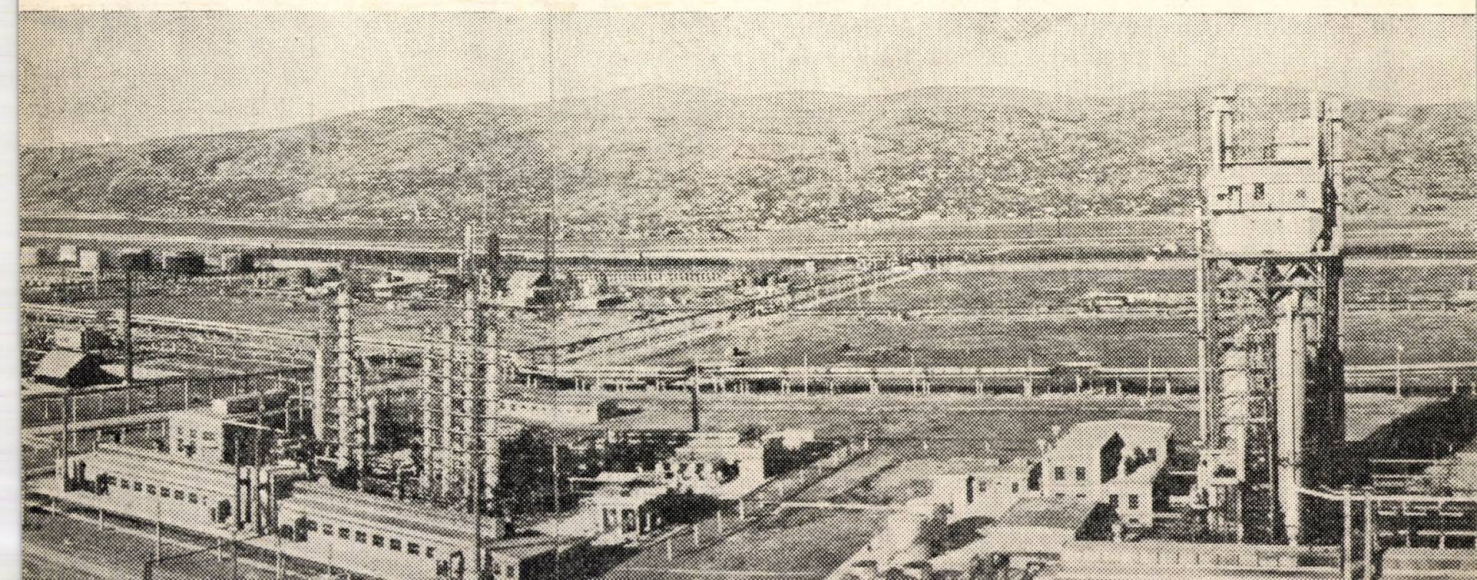
În cadrul Combinatului de cauciuc sintetic a fost prevăzută cea mai nouă tehnologie și cele mai moderne utilaje : reactoare cu pat fluidizat, reactoare adiabatice, autoclave de polimerizare la rece, rezervoare sferice etc. și o automatizare avansată. Respectînd parametrii de fabricație și utilizînd catalizatori cu proprietăți superioare, randamentele sînt maxime.

Pe linia folosirii hidroperoxidului de cumen se vor obține în cadrul combinatului fenol și acetonă de mare puritate, la un preț de cost scăzut.

Sortimentele enumerate nu limitează dezvoltarea Combinatului de cauciuc sintetic. Dispunînd de spațiul necesar pentru a se extinde și de o bază de materii prime cu posibilități vaste se vor putea introduce în fabricație noi tipuri de cauciuc sintetic, conform necesităților economiei naționale. Rămîne de examinat, de exemplu, în ce măsură este mai avantajoasă separarea izobutilenei din fracțiunea C_4 cu formaldehidă în locul acidului sulfuric, dimetildioxanul obținut constituind o bază adecvată pentru obținerea izoprenului de înaltă puritate, sau pentru fabricarea izobutilcauciucului.

Fiecare etapă de intrare în producție a complexului petrochimic de la Borzești reprezintă un pas important în dezvoltarea industriei chimice pe linia tehnicii moderne. Acest complex industrial reprezintă una dintre dovezile concrete ale realizărilor măreție ale clasei noastre muncitoare, sub conducerea înțeleaptă a Partidului Muncitoresc Romîn, care călăuzește cu fermitate poporul nostru spre treapta înaltă a desăvîrșirii construcției socialiste, spre zorile luminoase ale comunismului.

Fig. 6. Combinatul de cauciuc sintetic, vedere parțială.



PRELUCRAREA CONCENTRATELOR COMPLEXE SULFUROASE DE METALE NEFEROASE GRELE ÎN CUPTOR ELECTRIC

A. Antonescu, V. Mercea, M. Fruchter, I. Bock, M. Negulici, şi C. Udrea

Cererea din ce în ce mai mare de metale neferoase grele (plumb, cupru, zinc) necesare dezvoltării industriei grele impune lărgirea bazei de materii prime prin includerea în circuitul extracţiei metalurgice a minereurilor cu caracteristici deosebite de cele utilizate în prezent.

În trecut erau considerate valorificabile numai minereurile din care se puteau extrage concentrate colective cu conţinut metalic ridicat, a căror prelucrare metalurgică este cunoscută şi folosită curent în tehnică, cu rezultate economice corespunzătoare. Există însă şi sorturi de minereu care conţin mineralele utile într-o foarte fină diseminare şi concreştere, din care nu se pot obţine cu randamente economice concentrate selective bogate, ci numai un concentrat colectiv, uneori cu un conţinut relativ scăzut de sulfuri de plumb, cupru, zinc. Aceasta a determinat necesitatea stabilirii unor scheme de prelucrare şi tehnologii noi, care să permită extragerea metalelor utile şi din aceste concentrate.

În literatura de specialitate există studii consacrate acestei probleme [1—6] care au permis elaborarea unor procedee piro-, electro- sau hidrometalurgice. Aplicate în cazuri concrete, în funcţie de complexitatea concentratelor şi de conţinutul lor metalic, aceste procedee duc la extragerea cu randamente corespunzătoare a metalelor.

La ICECHIM au fost experimentate două scheme de prelucrare pirometalurgică a concentratelor de plumb, cupru, zinc, considerate ca fiind cele mai adecvate din punct de vedere economic şi tehnic. În continuare sînt expuse rezultatele obţinute prin aplicarea schemei electrotermice; un articol viitor se va ocupa de lucrările executate prin aplicarea schemei pirometalurgice de volatilizare în cuptor rotativ.

Procedeul electrotermic — cunoscut de mult şi aplicat în diferite uzine la prelucrarea unor concentrate selective de metale grele [7—10] — prezintă o serie de avantaje în raport cu topirea acestor concentrate în cuptoare încălzite cu combustibil: cuptoare cu cuvă (pentru plumb sau nichel), cu retorte (pentru zinc) sau cu vatră (pentru cupru); aceste avantaje se datoresc în special eliminării consumului de combustibil (factor important în ţările care nu dispun de cocs sau cărbuni de calitate, dar pot utiliza energia electrică) şi posibilităţii de topire a concentratelor foarte refractare. De asemeni, datorită temperaturii ridicate a zgurelor, pierderile de metale prin antrenarea în zgură sînt mici; din cauza volumului scăzut de gaze, antrenările de metale în prafuri sînt reduse.

Cu toate aceste avantaje, utilizarea cuptorului electric la prelucrarea concentratelor metalice selective bogate are o răspîndire limitată, datorită consumului de energie electrică — formă de energie scumpă în comparaţie cu energia chimică a combustibililor.

Problema se prezintă însă altfel în cazul prelucrării concentratelor colective (de plumb, cupru, zinc) care nu pot fi incluse în fluxul tehnologiilor pirometalurgice uzuale, deoarece prezenţa simultană a celor trei metale duce la deranjamente în procesul tehnologic şi la extragerea cu randamente scăzute a metalelor.

Este cunoscut procedeul topirii reducătoare — volatilizante, aplicat la prelucrarea unor concentrate complexe de plumb şi zinc, care utilizează ca agregat de topire cuptorul cu cuvă [4]. Deoarece în acest tip de cuptor şarja se încălzeşte treptat, volatilizarea constituenţilor cu volatilitate relativ ridicată (în special sulfuri metalice) are loc înainte de formarea zgurei şi a matei. Aceasta duce la impurificarea gazelor cu aceste sulfuri şi împiedică condensarea vaporilor de zinc sub formă metalică. Se impune deaceea ca şarja să fie lipsită complet de sulfuri (deci şi de cupru, care necesită sulf pentru formarea matei la topire).

Topirea reducătoare volatilizantă în cuptorul cu cuvă impune prezenţa în şarjă a unei cantităţi de zinc suficiente pentru ca gazele care merg la condensare să conţină peste 5% vapori de zinc. Această limită este dictată de caracterul relativ slab reducător al gazelor (conţinut ridicat de CO_2) şi de cantitatea mare de gaze rezultate la topire.

Topirea în cuptor electric nu este influenţată defavorabil de prezenţa cuprului sau de conţinutul scăzut de zinc din şarjă, topirea încărcăturii făcîndu-se brusc, cu formarea zgurei şi matei, iar gazele fiind foarte reducătoare şi în volum mult mai mic.

Consumul de energie calorică este aproximativ egal pentru toate tipurile de cuptoare de topire (electric, cu cuvă sau cu vatră): 800—1000 kcal/kg de şarjă.

Rezultă deci că se pot supune prelucrării electrotermice concentrate de sulfuri de plumb, cupru, zinc, fier în care conţinutul de metal util (Pb, Cu, Zn) variază în limite foarte largi (Pb = 5—20%, Cu = 2—7%, Zn = 12—25%).

În principiu, prelucrarea concentratelor complexe de plumb, cupru, zinc în cuptorul elec-

tric constă în următoarele faze mai importante :

1. Prăjirea oxidantă pentru trecerea parţială a sulfurilor în stare de oxizi.

2. Aglomerarea sau peletizarea în amestec cu fondanţi.

3. Topirea în cuptorul electric cu volatilizarea zincului şi parţial a plumbului, formarea matei cuproase, a plumbului metalic şi a zgurei.

Se constată astfel că din topirea în cuptorul electric rezultă produse finite ca : plumb metalic, zinc metalic, zgură de haldă. Cuprul se obţine sub formă de mată, care se prelucrează prin metodele obişnuite ale metalurgiei cuprului.

Alegerea zgurei optime pentru topirea volatilizantă

Topirea în cuptorul electric a concentratelor complexe, însoţită de volatilizarea zincului, reducerea plumbului pînă la metal şi formarea matei cuproase, cere realizarea anumitor condiţii în ceea ce priveşte componenţa şarjei de încărcare, respectiv calitatea zgurei. Dintre acestea trebuie reţinute următoarele :

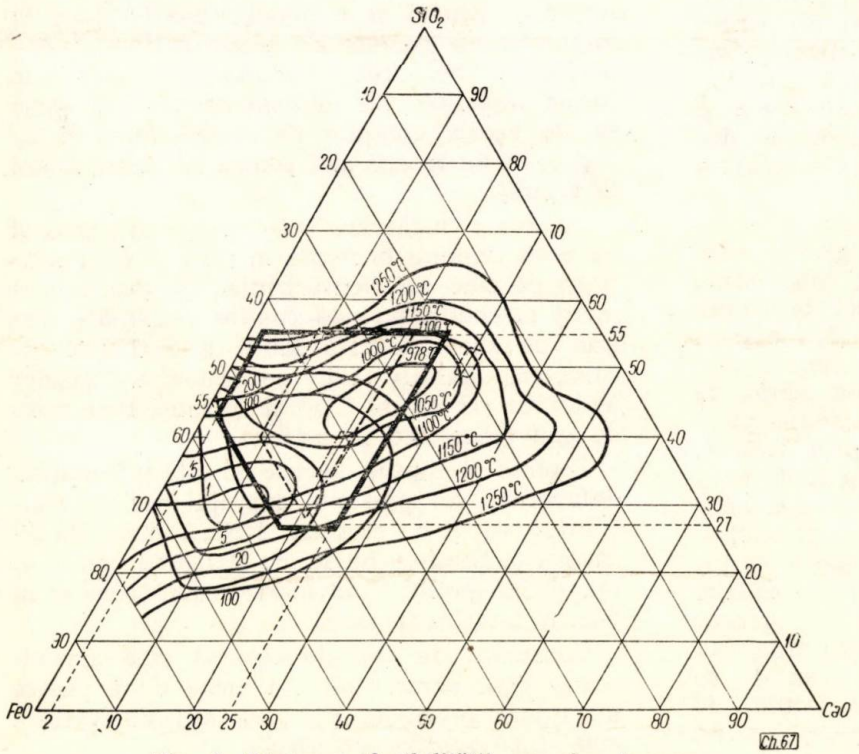


Fig. 1. Diagrama fuzibilităţii zgurelor ternare :
——— domeniul de zgure utilizat în metalurgia cuprului ;
– – – – – domeniul de zgure experimentat în faza de laborator ;
–.–.– domeniul de zgure experimentat în faza pilot.

a) Componenţii zgurei trebuie astfel aleşi încît rezistenţa ei electrică specifică să corespundă unei valori date, deoarece ea este elementul de rezistenţă între electrozi. Valorile conductibilităţii electrice specifice a zgurelor ternare din metalurgia neferoasă ($\sum SiO_2 + CaO + FeO = 100\%$) sînt date de Veinarth [12]. Influenţa adaosului de ZnO şi Al_2O_3 în zgurele ternare a fost studiată de V. I. Berşak [13]. El a constatat că prezenţa de ZnO pînă la 20% măreşte conductibilitatea electrică în aceeaşi proporţie ca şi FeO din zgură, iar adaosul de Al_2O_3 pînă la 15% micşorează conductibilitatea în aceeaşi proporţie ca şi SiO_2. Calculul conductibilităţii electrice a unei zgure cu 5 componenţi se poate deci face utilizînd diagramele Veinarth şi asimilînd ZnO cu FeO şi Al_2O_3 cu SiO_2.

b) Pentru realizarea unei volatilizări ridicate a zincului, zgura trebuie să aibă un conţinut ridicat de CaO şi scăzut de FeO. Formula empirică care dă conţinutul de zinc rămas în zgură în funcţie de compoziţia zgurei ($\sum SiO_2 + CaO + FeO = 100\%$) este indicată de M. M. Lakernik [11].

$$Zn_{zgură} = -5{,}45 + 0{,}32\ Fe_{zgură} + 3{,}6\ SiO_2/CaO \cdot$$

Este foarte importantă cunoaşterea, în condiţiile concrete ale cuptorului electric, a vitezei de volatilizare a zincului din şarja topită — viteză strîns legată de temperatura de lucru din zona volatilizării zincului, adică la suprafaţa topiturii, şi de caracterul reducător al atmosferei cuptorului.

c) Conţinutul de cupru din zgură depinde de compoziţia zgurei în ceea ce priveşte conţinutul de SiO_2, şi anume este sub 0,3% la 30—32% SiO_2.

d) În ceea ce priveşte temperatura de topire a zgurei ternare (FeO, CaO, SiO_2) sînt cunoscute diagramele de fuzibilitate şi viscozitate. Figura 1 reprezintă compoziţiile zgurelor utilizate în metalurgia neferoasă şi a celor alese pentru experienţele necesare prezentei lucrări.

Alegerea zgurei şi cunoaşterea tuturor proprietăţilor ei prezintă importanţă pentru stabilirea parametrilor electrici necesari proiectării şi construcţiei cuptorului, pentru realizarea temperaturii optime şi menţinerea unui regim stabil de lucru care să permită separarea tuturor produselor topirii.

Lucrări experimentale preliminare

Pentru stabilirea compoziţiei optime a şarjei au fost efectuate o serie de încercări într-un cuptor electric monofazic de 6KVA(30 V şi

~ 200 A). A fost urmărit gradul de volatilizare a zincului și compoziția zgurei și a matei formate, pornind de la un concentrat complex prăjit cu compoziția: Cu = 4,3 — 4,8%; Zn = 14,1 — 16,7%; Pb = 5,6 — 7,8%; Fe = 39,5 — 39,8% S_{total} = 4,2 — 7,7%; SiO_2 = 3,6 — 4,1%; CaO = 0,5 — 0,6%; MgO = 0,7 — 0,8%; Al_2O_3 = 2,8 — 3,0%.

Fondanții și combustibilul au avut compoziția:

Component, %	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	C
Nisip cuarțos	0,9	91	1,2	0,1	3,4	—
Calcar	0,4	0,2	54	1,0	—	—
Cocs	10,7	5,8	1,2	—	2,6	76,4

A fost variată compoziția șarjei, pentru obținerea de zgure cu conținut de: 10—30% CaO; 35—55% SiO_2; 20—50% FeO (exprimat în ΣSiO_2 + CaO + FeO = 100%). Cocsul a fost adăugat în proporție de 5—10% față de șarjă. A fost urmărită comportarea la topire volatilizantă a zgurelor bogate în fier, deoarece materia primă are un conținut ridicat de oxizi de fier (zgurele cu puțin fier pot fi obținute numai în anumite condiții).

Cuptorul a fost alimentat cu pelete obținute prin granularea amestecului tuturor componenților șarjei, inclusiv cocsul. În acest scop au fost elaborate amestecuri formate din concentrat prăjit, cuarț (nisip), calcar (sau var) și cocs, toate măcinate la dimensiuni sub 0,5 mm. Pentru obținerea de pelete cu proprietăți fizico-mecanice cît mai bune, au fost utilizate diferite rețete de peletizare, stabilindu-se ca optime peletele formate la un amestec al componenților șarjei cu 30% apă sau cu 40% lapte de var (pulpă cu 33% CaO). Calitatea peletelor a fost verificată prin determinarea gradului de prăfuire și a rezistenței la cădere a peletelor cu dimensiuni de 10 mm. În încercările experimentale au fost utilizate pelete de 10—20 mm, preparate prin adaos de apă. A reieșit că se pot obține zgure relativ sărace în metale neferoase la un adaos de 7% cocs din șarjă, compoziția zgurei fiind: SiO_2 = 35%, FeO = 45%, CaO = 20%, iar conținutul de cupru în mată ajungînd la 16%.

Repartiția metalelor între produsele topirii este:

Produsele topirii	Pb	Cu	Zn
Mată	32,6—38,8	80,7—85,2	9,5—17,8
Praf volatil	58,2—72,5	9,4—13,6	64,5—72,4
Zgură	2,2—5,15	4,6— 7,9	9,8—15,1

Durata de menținere în cuptor a unei șarje de 10 kg a fost de 7 ore. Variația cu timpul a conținutului de zinc în zgură (fig. 2) arată că pentru dezincarea totală a zgurei este necesară menținerea în cuptor timp de 7 ore.

În condițiile de lucru din laborator (cuptor cu cuvă deschisă, deci atmosferă slab reducătoare, cu pierderi termice la suprafață foarte

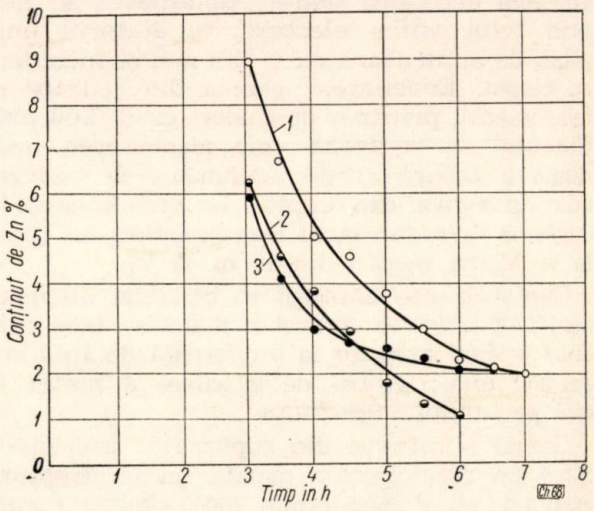


Fig. 2. Diagrama dezincării zgurelor în funcție de timp.

mari, și zgură săracă în CaO și bogată în FeO), durata dezincării totale a fost foarte mare. Din această cauză, productivitatea cuptorului a fost de 1,2 t șarjă/m²/24 h, iar consumul de energie 4000 kWh/t șarjă.

Viteza de dezincare fiind o caracteristică a construcției cuptorului, a parametrilor lui electrici și a compoziției șarjei, ea trebuie stabilită pentru fiecare cuptor și materie primă în parte. Acest lucru este valabil și cu privire la consumul specific de energie electrică, deoarece randamentul energetic al unui cuptor electric crește foarte mult cu puterea lui — de la 20—30% la cuptoarele mici (pînă la 100 KVA) la 50—55% la cuptoarele în jurul a 1000 KVA și 85—90% la puteri de ~ 10 000 KVA.

Lucrări experimentale

Aparatura. Cuptorul electric utilizat a fost un cuptor monofazic închis ermetic (fig. 3). La dimensionarea lui (gabaritul interior, distanța dintre electrozi, parametrii electrici, etc.) s-a ținut seamă de compoziția zgurei și de productivitatea corespunzătoare puterii electrice de 40 KVA.

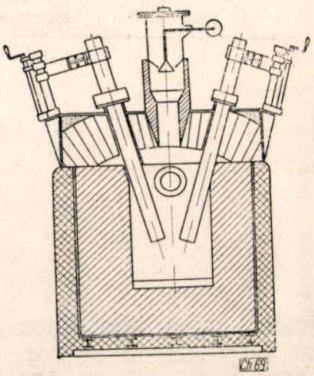


Fig. 3. Schița cuptorului electric experimental.

Electrozii de grafit, cu ϕ 125 mm, sînt introduși prin bolta cuptorului, izo-

lați electric de capac prin flanșe și garnituri de textolit cu asbest care realizează în același timp și etanșarea cuptorului. Unghiul de înclinare a electrozilor este de 17° față de verticală, punctul lor de întîlnire în cuptor fiind la 100 mm deasupra vetrei. Alimentarea se face prin boltă, între electrozi, cu ajutorul unei pîlnii de alimentare cu ϕ 300 mm și închidere cu clopot. Evacuarea gazelor din cuptor se face lateral, printr-o deschidere cu ϕ 200 mm. Curentul se reglează prin manevrarea manuală a adîncimii de scufundare a electrozilor în zgura din cuptor, iar tensiunea prin cuplarea la secundarul transformatorului (pînă la 70 V, cu trepte din 10 în 10 V).

Cuptorul este căptușit cu cărămizi de magnezită. Evacuarea zgurei și matei se face prin două orificii așezate la o diferență de înălțime de 300 mm; gaura de evacuare a matei se află pe fundul cuptorului.

Gazele eliminate din cuptor sînt îndreptate către un condensator metalic (cutie dreptunghiulară, cu dimensiunile 4000×400×400 mm) în care majoritatea vaporilor metalici antrenați în gaze datorită scăderii bruște a temperaturii condensează sub formă de praf. Gazele trec apoi printr-un răcitor tubular și un filtru cu saci, de unde sînt evacuate în atmosferă. Tirajul gazului în cuptor poate fi reglat cu ajutorul unui ventilator și al unui șiber, montate între filtru și coș.

Modul de lucru. Concentratul crud a fost prăjit oxidant într-un cuptor, în strat fluidizat. A fost obținut concentrat prăjit cu granulație < 0,1 mm. Calcarul și cocsul au fost uscate, concasate, măcinate și cernute prin sita de 0,5 mm. Nisipul cuarțos a fost numai uscat, granulația fiind < 0,5 mm.

Materialele astfel pregătite au fost cîntărite, amestecate într-un malaxor și peletizate cu apă, la dimensiuni de 10—20 mm, într-un granulator — disc. După uscare și cernere, peletele au fost introduse în cuptorul electric, în șarje cîntărite.

În timpul funcționării a fost menținută o mică suprapresiune de 1—2 mm CA, pentru evitarea intrării aerului în cuptor, care ar putea provoca explozii datorită oxidului de carbon prezent în gaze. Mata și zgura sînt periodic evacuate din cuptor. Figura 4 reprezintă schema de lucru.

După lucrările pentru punerea la punct și însușirea tehnologiei a fost organizată o campanie continuă de lucru. Compoziția peletelor a fost variată prin adaos de calcar și cuarț, astfel încît zgura rezultată să conțină 20% CaO; 35—40% SiO_2; 45—50% FeO; 5—7% cocs (Σ CaO + FeO + SiO_2 = 100%).

Pentru pregătirea unei faze următoare de cercetare cînd va fi studiată condensarea zincului în formă lichidă și va trebui evitată creșterea conținutului de CO_2 în gaze, au fost pre-

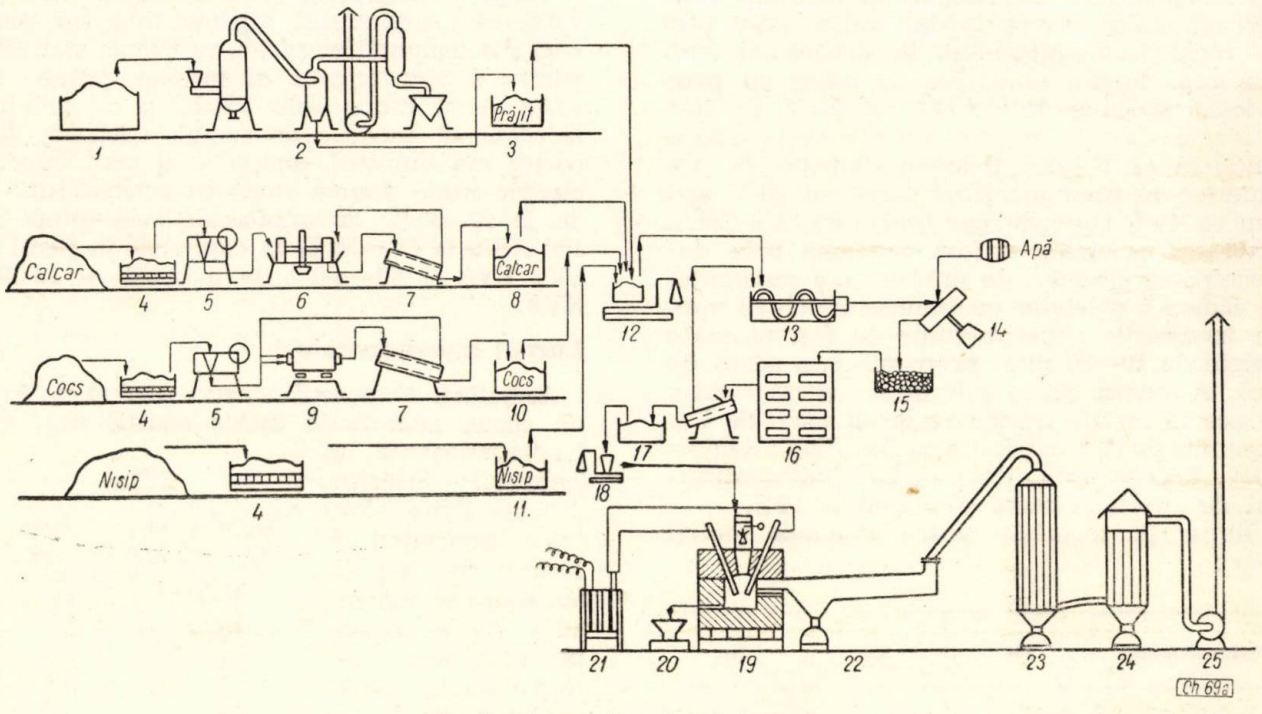


Fig. 4. Schema fluxului tehnologic.

parate pelete cu 10% CaO (în loc de $CaCO_3$), sub formă de lapte de var. Perioada de dezincare a variat între 0,5—4 h iar parametrii electrici între 30—50 V și 700—800 A.

Din această campanie de lucru au reieşit următoarele concluzii :

1. Variaţia în limite restrînse a conţinutului în metale neferoase a concentratului prăjit (plumb = 5—8%, cupru = 2—5%, zinc = 10—15%) nu modifică sensibil compoziţia metalelor în zgură sau prafuri volatile.

2. Utilizarea peletelor preparate cu lapte de var a ameliorat în oarecare măsură calitatea prafului de zinc, micşorînd cantitatea de zinc oxidată.

3. Conţinutul de zinc în zgură scade sensibil cu creşterea tensiunii de lucru.

4. Pentru volatilizarea majorităţii zincului, după încărcarea a ~ 250 kg pelete de compoziţie corespunzătoare zgurei cu 20% CaO, 40% FeO şi 40% SiO_2, cu viteza de încărcare de 20 kg pelete/h, este necesară o perioadă de încă 120 min de funcţionare a cuptorului fără alimentare.

5. Pentru separarea matei de zgură a fost necesară oprirea curentului pentru 30 min înainte de evacuarea zgurei.

În final a fost organizată o nouă campanie continuă de lucru, în care au fost utilizate condiţiile optime determinate. Pregătirea materiei prime : concentratul crud a fost prăjit oxidant într-un cuptor experimental, în strat fluidizat, pînă la un conţinut de sulf corespunzător formării matei (din 100 kg concentrat crud rezultă 87,5 kg concentrat prăjit). Concentratul prăjit (58 kg) amestecat cu calcar măcinat (20,5 kg), nisip cuarţos (21,5 kg) şi cocs măcinat (7 kg) a fost peletizat cu adaos de 30% apă. Granulaţia peletelor : 10—20 mm. Compoziţia materialelor este indicată în tabela 1. Parametri electrici : 50 V şi 600 A.

Modul de funcţionare : încărcare periodică (la fiecare 30 min cîte 10 kg pelete). Înainte de fiecare evacuare de zgură (după încărcarea a ~ 250 kg şarjă) se opreşte încărcarea timp de 120 min, după care se întrerupe curentul timp de 30 min. Apoi se evacuează zgura şi se reîncepe încărcarea cu pelete. Cînd nivelul matei se ridică pînă aproape de orificiul superior (moment determinat cu ajutorul unei răngi introduse printr-un orificiu special din capacul cuptorului), după evacuarea zgurei se face şi evacuarea matei, prin orificiul inferior. Periodic se curăţă gura de evacuare a gazelor din cuptor şi se colectează praful metalic din condensator într-un buncher închis. În acelaşi fel se procedează şi cu praful din răcitor şi filtrul cu saci.

Tabela 1

COMPOZIŢIA MATERIILOR PRIME

Materia primă	Pb %	Cu %	Zn %	S %	As %	Sb %	Bi %	Fe %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	CaO %	MgO %	C %	CO_2 %	P.C.	TiO_2 %	Cenuşă %	Au g/t	Ag g/t	Ge g/t
Concentrat crud	7,06	1,28	10,75	36,10	0,74	0,34	—	33,33	—	2,50								2,5	306,4	—
Concentrat prăjit	6,69	1,53	13	5,23	0,31	0,4	0,08	42,8	0,9	3,11								6	523	1
Nisip								0,48	1,30	95,85		0,55		0,30	0,42					
Calcar								0,9	2,91	3,19	51,8			40,47	41					
Cocs													76,38				21,5			
Cenuşa cocsului								38	12,48	27,25	5,57					1,08				

Tabela 2

REPARTIŢIA METALELOR ÎNTRE PRODUSELE TOPIRII CU ADAOSURI FONDANTE

Produsele topirii, %	Zn	Pb	Cu
Praf volatil	85,8	42,6	1,77
Mată	1,01	13,4	83,4
Plumb metalic	—	39	—
Zgură	7,04	1,78	11,2
Diferenţă de bilanţ	6,15	3,22	3,63

Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabelele 2, 3, şi 4.

Tabela 3

COMPOZIŢIA MATERIALELOR REZULTATE LA TOPIREA CU ADAOSURI FONDANTE

Materialele rezultate, %	Zn	Pb	Cu	S	SiO_2	FeO	CaO	MgO	As	Sb	Bi	Ga
Praf volatil	60,5	20,2	0,15	1,8	0,7	2,3			1,68	urme	10^{-3}	10^{-3}
Mată	0,58	5,32	8	16		55						
Plumb metalic	0,014	96,6	0,12	—	—	0,02			lipsă	0,11		
Zgură	1,54	—	0,3	—	35	35	22					

Structura zgurei şi matei este redată în figurile 5 şi 6. Se constată prezenţa în zgură a silicaţilor de fier şi calciu, magnetitei şi a

Tabela 4

INDICII TEHNICO-ECONOMICI AI TOPIRII CU ADAOSURI FONDANTE

Indici		U/M	Raportat la t concentrat crud	Raportat la t pelete
Productivitatea		kg/m^2 24 h	1 160	1 860
Consum de	energie	kWh	2 400	1 460
	electrozi	kg	13	8
	cocs	kg	105	64,5
	nisip	kg	308	189
	calcar	kg	317	194
Produsele topirii	praf volatil	kg	162	99,5
	mată	kg	190	120
	plumb	kg	30	18,35
	zgură	kg	517	318
Conţinut de metale introduse		kg	185	115

unor rare incluziuni de sulfuri. Mata reprezintă un fond metalic feros în care se găsesc în cantitate mare sulfuri metalice şi cupru metalic (mată puternic metalizată).

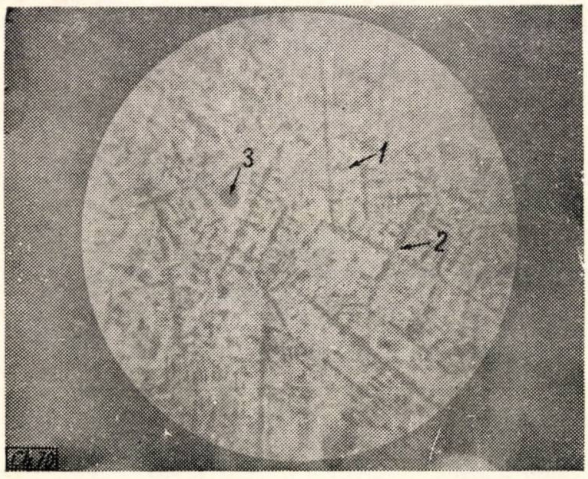


Fig. 5. Micrografia zgurelor din cuptor.
Zgură mărită de zece ori în cîmp întunecat :
1 – fond de silicaţi vitrifiaţi ; *2* – magnetită dendritică ; *3* – sulfură feroasă.

Unul dintre avantajele importante ale cuptorului electric este că poate prelucra zgure refractare ; s-a considerat necesară efectuarea unor încercări şi cu zgure mai puţin feruginoase. Deoarece materia primă era bogată în fier, acest scop putea fi atins prin două variante de lucru :

a) Introducerea unei cantităţi mărite de fondanţi pentru diluarea fierului din prăjit pînă la un conţinut convenabil (în acest caz cantitatea de fondanţi ar fi fost de 276 kg/100 kg prăjit, diluînd conţinutul metalic în şarjă sub 6% Pb + Cu + Zn).

b) Reducerea parţială a fierului în şarjă pînă la fier metalic, realizînd în felul acesta

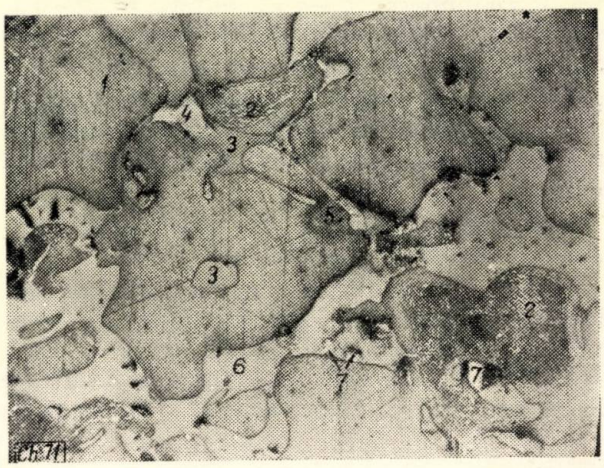


Fig. 6. Micrografia matei din cuptor.
Mată mărită de 500 ori :
1 – fond metalic ; *2* – eutectic PbS-FeS ; *3* – sulfură de cupru ; *4* – sulfură de plumb ; *5* – eutectic CuS-FeS ; *6* – sulfură de cupru (Cu_2S) ; *7* – cupru metalic.

eliminarea adaosului de fondanţi şi creşterea la peste 20% a conţinutului metalic în şarjă.

A fost aleasă a doua variantă şi au fost urmărite rezultatele obţinute în cazul cînd peletele ar fi formate numai din concentrat prăjit şi cocs (calculînd o zgură autofondantă). În acest caz, fierul redus din materia primă include şi mata formată. Produsele topirii sînt deci : praf metalic, zgură şi fontă cupro-sulfuroasă. Zgura care rezultă are cu totul altă compoziţie decît în cazul topirii cu fondanţi : 45—50% SiO_2, 25% CaO, 10% FeO.

Rezistenţa electrică a acestei zgure fiind mult mai mare, realizarea regimului stabil de funcţionare a cuptorului experimental implica tensiune electrică mărită. Deoarece transformatorul instalaţiei nu permitea creşterea tensiunii peste 70 V, operaţiile au decurs astfel :

În cuptor au fost introduse pelete (~ 20 kg) cu fondanţi (compoziţia şarjelor din topirile anterioare). După topirea şarjei s-a început încărcarea cu pelete autofondante ; tensiunea de lucru a fost ridicată la maximum posibil, pentru ca cuptorul să aibă un regim de lucru constant. Cînd regimul stabil de lucru nu mai putea fi menţinut, deoarece prin reducerea fierului zgura ajunge la compoziţia indicată, încărcarea a fost oprită şi zgura a fost evacuată (după menţinerea perioadei necesare de dezincare sub curent, fără alimentare). După evacuare operaţia de topire a reînceput, fiind încărcate 20 kg pelete cu fondanţi. După topirea a 250—300 kg pelete a urmat evacuarea fontei cuproase adunate în partea de jos a

cuptorului. Rezultatele obținute sînt date în tabelele 5, 6, și 7.

Tabela 5

REPARTIȚIA METALELOR ÎNTRE PRODUSELE TOPIRII AUTOFONDANTE

Produsele topirii, %	Zn	Pb	Cu
Praf volatil	95,5	40,6	3,05
Mată	3,45	45,5	90,5
Plumb metalic	—	14	—
Zgură	0,85	—	2,9
Diferență la bilanț	0,20	—	3,55

Tabela 6

COMPOZIȚIA MATERIALELOR REZULTATE LA TOPIREA AUTOFONDANTĂ

Materiale rezultate, %	Zn	Pb	Cu	S	SiO_2	Fe	CaO	As	Sb
Praf volatil	58	15	0,26	1,5	1,1	3,1		0,7	
Fontă cuproasă sulfur. *	0,8	6,95	3,33	8	0,4	80			
Plumb metalic	0,014	96,6	0,12			0,02		lipsă	0,11
Zgură	0,31	—	0,2		49	6,8	22,5		

* În fontă sînt incluziuni macroscopice de plumb.

Tabela 7

INDICII TEHNICO-ECONOMICI AI TOPIRII AUTOFONDANTE

Indici		U/M	Raportat la t concentrat crud	Raportat la t pelete
Productivitatea		kg/m^2 24 h	1 850	1 625
Consum de	energie	kWh	1 300	1 475
	electrozi	kg	0,7	0,8
	cocs	kg	62	70,5
	nisip	kg	22	25
	calcar	kg	22,8	26
Produsele topirii	praf volatil	kg	148	168
	mată	kg	350	397
	plumb	kg	6,65	7,55
	zgură	kg	222	252
Conținut de metale introduse		kg	185	199

În cazul în care zgura autofondantă ar fi fost corectată prin adaos de calcar pentru obținerea raportului $SiO_2 : CaO = 1$, rezistența electrică a zgurei ar fi crescut mai mult, ceea ce ar fi permis utilizarea unei tensiuni electrice mai ridicate, cu efectele pozitive respective: dezincarea mai înaintată și creșterea sensibilă a productivității cuptorului. Acest lucru nu a putut fi verificat experimental, deoarece aparatura electrică a instalației nu permitea creșterea tensiunii peste 70 V.

Concluzii

Din cele expuse rezultă posibilitatea tehnologică de prelucrare prin topire în cuptor electric a concentratelor complexe cu conținut scăzut de Pb, Cu, Zn. Se obțin produse în care aceste metale se găsesc în concentrații mari și cu un grad înaintat de separare. Aceste produse pot fi prelucrate prin metode cunoscute, pentru obținerea constituenților în forma metalică comercială: plumbul brut și mata prin rafinare, respectiv convertizare, praful metalic — dat fiind gradul înaintat de metalizare — prin topire în cuptoare închise cu încălzire exterioară (cuptoare Thède) din care rezultă metalele în parte sub formă topită, în parte ca oxizi.

Pentru îmbunătățirea rezultatelor obținute pot fi utilizate două căi mai importante:

a) Mărirea concentrației metalice a concentratelor pînă la un conținut metalic total de minimum 40% pe seama micșorării conținutului de fier sub 20% prin eliminarea eficientă a piritei.

b) Perfecționarea sistemului de condensare a vaporilor de zinc din gazele din cuptor pentru obținerea zincului în stare lichidă.

În concluzie, procedeul electrotermic poate fi considerat ca un procedeu cu perspective, în special în cazul prelucrării concentratelor complexe greu separabile prin flotație selectivă și a unor produse intermediare de flotație obținute la flotația selectivă a diferitelor minereuri complexe.

BIBLIOGRAFIE

1. Babadjan A. A., Țvetnîe metallî, nr. 1, 1958, p. 24.
2. Okunev A. I. ș.a., Țvetnîe metallî, nr. 11, 1957, p. 24.
3. Kocinev M. I. ș.a., Țvetnîe metallî, nr. 10, 1960, p. 20.
4. Morgan S. W. K., Lumsden J., J. of Metals *11*, 1959, nr. 4, p. 270—275.
5. Lange A., Neue Hütte, nr. 3, 1960, p. 149.
6. Jessup A. W., Eng. Min. Journal, vol. *155*, 1954, p. 72—74.
7. Zaplavnai A. Ia., Satabaldin N., Țvetnîe metallî, nr. 9, 1958, p. 24.
8. Herneryd A., Erzmetall, 4, 1951, p. 405.
9. Bjorling G., Elektrothermische Verarbeitung von Zinkerzen. Akademische Verlagsgesellschaft, 1956, Leipzig, p. 16—241.
10. Sexlin I. A. ș.a., Culegerea de lucrări Ghințvetmet, nr. 15, Metalurghizdat, 1959, Moscova, p. 298.
11. Lakernik M. M., Lavrov I. G., Fokin N. A., Țvetnîe metallî, nr. 6, 1959, p. 82.
12. Veinarth A., Trans. Am. Electrochem. Soc., vol. *65*, 1934, p. 177 și vol. *66*, 1934, p. 239.
13. Berșak V. I., Țvetnîe metallî, nr. 3, 1960, p. 37.

CÎTEVA APLICAȚII ALE IZOTOPILOR RADIOACTIVI LA COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX"

Dr. G. Ioanid, ing. F. Bunuș, chim. M. Popescu, ing. P. Berlinschi

Prezenta lucrare expune continuarea experiențelor efectuate în studiul izotopilor radioactivi la combinatul chimic „Karl Marx", studiu început în 1959, ale cărui rezultate au fost în parte publicate în cursul anilor 1959—1960.

În anul 1960 au fost efectuate determinări la instalația de bicromat. În continuare, pe lîngă determinările noi, vor fi descrise și unele determinări efectuate în alte condiții de funcționare a utilajelor și determinări din alte secții : clorosodice și carbid.

În cazul bicromatului și carbidului, determinările au fost efectuate pe pulberi (izotopul utilizat fiind ^{32}P ; contorul a fost de sticlă, cilindric, G-M, cu grosimea 25—30 mg/cm^2. În cazul determinărilor pe sodă caustică, activitățile au fost măsurate pe probe solide de aceeași formă, geometria fiind riguros menținută.

Aplicațiile izotopilor radioactivi la controlul fabricării bicromatului de sodiu

Materia primă utilizată la fabricarea bicromatului de sodiu conține : cromit (Cr_2O_3FeO), dolomită ($CaCO_3MgCO_3$) și sodă calcinată (Na_2CO_3). Amestecul de materie primă în proporția stabilită se introduce într-o moară cu bile, care are rolul de a măcina fin șarja respectivă și a omogeniza componenții. Moara este de tip orizontal, cu lungimea de aproximativ 5 m. Ea este împărțită în două compartimente, unul umplut cu bile, iar celălalt cu bare. Cunoașterea timpului de trecere a șarjei prin moară este importantă, deoarece acesta influențează randamentul de fabricație a bicromatului de sodiu.

În acest scop, în materia primă a fost introdus ^{32}P sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$ și Na_2HPO_4 — pulberi. La ieșire a fost urmărită activitatea probelor luate la intervale de 3 min. A fost trasată curba din figura 1, care redă variația activității funcție de timp. La 20 min, care se consideră timp mediu de trecere, se observă un maximum. Acest timp de retenție în moară este însă prea scurt pentru realizarea omogenității perfecte — fapt confirmat și de analizele chimice. De la moară, materia primă fin măcinată trece la cuptorul de calcinare, printr-un sistem transportor compus din șnec — elevator — șnec. A fost determinat timpul de trecere a materialului măcinat de la moară la alimentarea cuptorului ; a fost găsită o valoare de 3 min.

Cuptorul de calcinare este rotativ, de tip ciment, avînd în zona de calcinare secțiunea lărgită.

Substanța radioactivă conținînd ^{32}P a fost introdusă într-o singură porțiune, în burlanul de alimentare a cuptorului. Înainte de introducerea substanței radioactive s-a verificat ca regimul de funcționare a cuptorului să fie normal, fără lipituri. La anumite intervale de timp, din cuptor au fost scoase probe ; acestea au fost măcinate și li s-a determinat activitatea în pulberi. A fost trasată curba din figura 2,

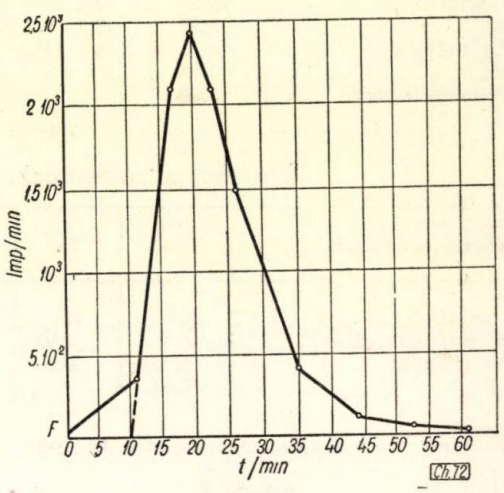


Fig. 1.

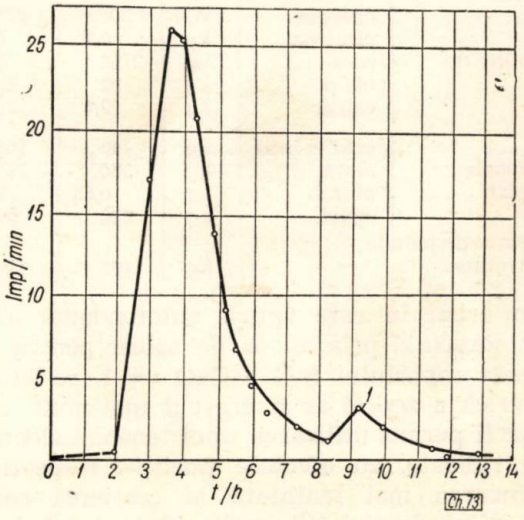


Fig. 2.

care prezintă un maximum la 3 h și 45 min — considerat ca timp mediu de trecere prin cuptor. Curba prezintă anomalia *I*, care indică separarea — într-o măsură mică — a celor trei componenți ai materiei prime, fapt care poate dăuna randamentului de solubilizare a cromatului format. Experiența a fost repetată în alte

condiţii de lucru (cu lipituri). În acest caz, timpul de trecere a şarjei prin cuptor a fost de 4 h şi 20 min (fig. 3); viteza materialului în cuptor variază deci în limite nu prea largi, funcţie de regimul de lucru al cuptorului. Fluctuaţiile curbei (fig. 3) indică o separare a componenţilor în cuptor.

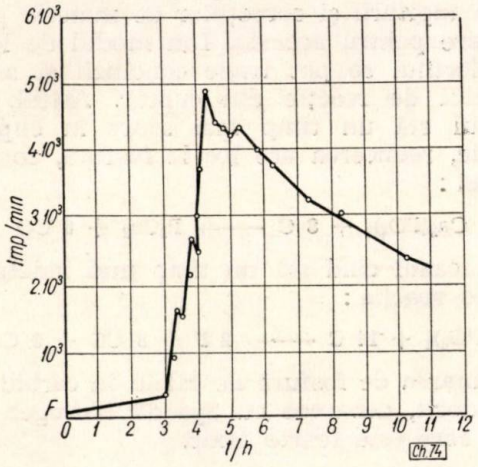


Fig. 3.

Diagramele din figurile 1, 2 şi 3 descriu funcţii ale căror valori pot fi determinate. Astfel, pentru fiecare dintre ele, partea ascendentă este o dreaptă, iar cea descendentă este o exponenţială. Se deduce uşor că ramura descendentă este o funcţie exponenţială dacă în ordonată se pune logaritmul activităţii iar în abscisă timpul (coordonate semilogaritmice); vom avea o dreaptă de ecuaţie $\log y = x \log b + \log a$, iar ecuaţia exponenţială are forma $y = ab^x$.

În cazul ecuaţiei exponenţiale se determină panta (pentru fig. 1) prin două puncte. Panta are valoarea —0,055. Ecuaţia dreptei în coordonate semilogaritmice este următoarea:

$$y = -0{,}05\ x + 4{,}57.$$

Prin înlocuirea $y = A$ şi $y = t$, funcţia amintită $A = ab^t$ logaritmată capătă forma:

$$\log A = \log a + t \log b;$$

sau, în cazul în care panta este negativă:

$$\log A = \log b(-t) + \log a$$

Prin comparaţie se observă imediat că:

$$\log b = 0{,}055$$
$$\log a = 4{,}57$$

de unde:

$$b = 1{,}135$$
$$a = 3{,}72 \cdot 10^4$$

Ecuaţia generală a exponenţialei are forma:

$$A = 3{,}72 \cdot 10^4 \cdot 1{,}135^{-t}$$

Ecuaţia dreptei din figura 1, ramura ascendentă:

Panta prin două puncte are valoarea 290 iar ecuaţia respectivă

$$A = 290\ t + 2\,900.$$

Curba din figura 1 constă din:

Ramura ascendentă de ecuaţie (dreaptă):

$$A = 290\ t + 2\,900$$

şi ramura descendentă (exponenţială):

$$A = 3{,}72 \cdot 10^4 \cdot 1{,}135^{-t}$$

Cele două curbe se întîlnesc la punctul maxim de abscisă 17,5 min. Pentru cunoaşterea activităţii totale trecută prin instalaţie, se determină suprafaţa mărginită de curba din figura 1 şi axa absciselor. Prin integrarea lor se determină suprafaţa funcţiilor respective cunoscute. Integrala definită are limitele de integrare din figura 1. În calculele matematice se înlocuiesc întotdeauna A (imp/min) = $= y$ şi $t = x$

$$S = \int_{10}^{17{,}5} (290\,x + 2\,900)\,dx + 3{,}72 \cdot 10^4 \int_{17{,}5}^{60} 1{,}135^{-x}\,dx =$$

$$= 145\,x^2 \Big|_{10}^{17{,}5} - 2\,900\,x \Big|_{10}^{17{,}5} + 3{,}72 \cdot 10^4 \left(- \frac{1}{2{,}3 \log 1{,}135} \cdot 1{,}135^{-x}\right) \Bigg|_{17{,}5}^{60}$$

Prima integrală din membrul doi este simplă, cealaltă de asemenea, şi are forma:

$$\int a^{-x}\,dx = -\frac{1}{\log a} \cdot a^{-x} \cdot$$

Prin înlocuiri, în final se obţine:

$S = 3{,}4 \cdot 10^4$ imp/min. min = imp (pentru 60 min) durata experienţei.

Rezultatele se confirmă şi pe diagramă prin numărarea pătrăţelelor pe hîrtia milimetrică; 100 pătrăţele corespund la 1 000 imp. Astfel s-a găsit $3{,}45 \cdot 10^4$ imp. Eroarea este deci de $\sim 1\%$.

În cazul figurii 2, care redă timpul mediu de trecere prin cuptorul de bicromat, a fost determinată activitatea totală de $6{,}63 \cdot 10^4$ imp. Calculele au fost realizate identic, pornind de la cele două funcţii care caracterizează curb trasată, integrate între limitele cunoscute; 100 pătrăţele pe hîrtia milimetrică corespund la 2 000 imp.

Cele două funcţii şi integralele lor definite sînt:

$$S = \int_{2}^{3{,}75} (16\,000\,x - 32\,000)\,dx + 7{,}08 \cdot 10^5 \int_{3{,}75}^{9} 2{,}24^{-x}\,dx =$$

$$= 6{,}63 \cdot 10^4 \text{ imp/min} \cdot \text{h}.$$

Şi în cazul figurii 3 s-a lucrat în mod similar, calculîndu-se însă valoarea limitei superioare prin încercări asupra funcţiei exponenţiale. A fost luată valoarea $x = 50$ pentru $y = 400$ imp. Luînd integrala totală pentru cele două funcţii din care este compusă curba din figura 3, rezultă :

$$S = \int_{3}^{4,3} (4\,000x - 12\,000)\,dx + 7{,}95.10^3 \int_{4,3}^{50} 1{,}12^{-x}dx =$$

$$= 4{,}6.10^4 \text{ imp/min} \cdot \text{h}.$$

La bilanţul activităţii celor trei cazuri, pornind de la activitatea introdusă, s-a stabilit 85—92% din activitatea totală ca fiind cuprinsă în suprafaţa curbei respective. Restul activităţii s-a prins parţial de pereţi şi a fost evacuată într-un timp mai îndelungat.

Aplicaţii ale izotopilor radioactivi la controlul fabricării carbidului

S-a pus problema determinării în carbid a raportului între fosforul legat ca fosfură şi fosforul legat ca fosfat — raport care în mod obişnuit nu poate fi determinat pe cale chimică. Carbidul se obţine electrotermic, în cuptoare electrice, la temperatura de aproximativ 2 000°C, din var (CaO) şi mangal (cocs şi mangal). Cuptorul folosit a fost de formă cilindrică, vertical, cei trei electrozi fiind dispuşi triunghiular; alimentarea cu materie primă se realizează pe la partea superioară. Materialul avansînd în cuptor, începe reacţia; topitura de carbid de pe fundul băii se scurge la anumite intervale prin două guri de scurgere. Scurgerile se fac alternativ, la intervale de 40 min. Fosforul din carbid provine de la cocsul introdus în şarjă. La temperatura din cuptorul electric, carbonul reduce fosfaţii la fosfor, care este antrenat de gaze. O parte din fosfor suferă o reducere mai avansată, pînă la fosfură de calciu, în timp ce altă parte rămîne neredus, ca fosfat. Acelaşi lucru se întîmplă şi cu fosfaţii marcaţi cu ^{32}P. Activitatea introdusă în cuptor a fost de 100 mCu ^{32}P, avîndu-se în vedere pierderile mari de fosfor. Au fost luate probe de carbid cărora li s-a determinat activitatea. Proba respectivă a fost tratată apoi cu apă, pînă cînd fosforul legat ca fosfură s-a degajat ca hidrogen fosforat (PH_3). Măsurînd din nou activitatea pe proba uscată la etuvă, s-a dedus raportul între fosforul din fosfură şi fosfat. S-a găsit astfel 7% fosfor legat ca fosfat şi 93% legat ca fosfură. Tot la carbid, folosind ^{32}P, a fost determinat timpul de trecere a şarjei prin cuptor. După adăugarea substanţei radioactive au fost luate probe de carbid la fiecare scurgere din cuptor (două probe din fiecare scurgere). Scurgerile se făceau alternativ, iar măsurătorile s-au făcut pe pulberi. Introducînd substanţă radioactivă la electrodul *3* (interior) s-a găsit activitatea maximă la aproximativ o oră. Activitatea totală trece în 4 ore.

Studiul nu a fost terminat. Urmează efectuarea unor determinări pentru fiecare electrod, prin scurgeri simultane. Aceste determinări vor da indicaţii preţioase asupra fluidităţii topiturii şi corecţiilor de materie primă necesare pentru aceasta. Din modul de legare a fosforului se pot trage concluzii şi asupra timpului de reacţie din cuptor. Astfel, cînd fosfatul stă un timp mai scurt în cuptorul electric, reducerea are loc la fosfură, conform reacţiei :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8\,C \longrightarrow P_2Ca_3 + 8\,CO$$

iar în cazul cînd stă un timp mai îndelungat are loc reacţia :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 14\,C \longrightarrow 2\,P + 8\,CO + 3\,CaC_2.$$

Formarea de fosfură de calciu în carbid este de nedorit, deoarece cu apa dă hidrogen fosforat, care este foarte toxic.

Aplicaţii ale izotopilor radioactivi la controlul concentrării sodei caustice

S-a pus problema determinării condiţiilor de decantare la căldările de concentrare, mai ales la ultimele patru. Căldările sînt dispuse succesiv. Leşia de NaOH de la elctroliză, eventual preconcentrată (în evaporator) trece la prima căldare. Toate căldările sînt încălzite cu foc direct, temperatura crescînd treptat în primele şi scăzînd apoi treptat pînă la 350°C în ultima dintre ele. În primele căldări are loc evaporarea apei, leşia trecînd din o căldare în alta prin diferenţă de nivel. În ultimele patru căldări, trecerea sodei caustice are loc prin sifonare. În căldarea *4* se introduce sulf pentru precipitarea fierului. evitîndu-se astfel antrenarea lui în soda finală, deoarece îi schimbă culoarea şi dăunează calităţii acesteia. Reziduurile se depun în căldările *4* şi *5*. Condiţiile de decantare a reziduurilor depind de viteza de trecere a leşiei prin căldări. Pentru studierea modului de trecere a leşiei, în leşia din căldarea *1* a fost introdus ^{32}P sub formă de Na_3PO_4. A fost urmărită trecerea izotopului radioactiv prin toate căldările şi în special prin căldările *4* şi *7*.

Din aceste determinări au reieşit următoarele concluzii : prin primele trei căldări, leşia trece timp de 24 ore. De la căldarea *4* la căldarea *7*, trecerea se face într-un timp mai mare de 67 ore. În ultimele patru căldări, viteza de trecere este deci mai mică, lucru care favorizează o depunere avansată a reziduurilor. În figura 4 se observă că trecerea activităţii prin căldarea *3* se face cu fluctuaţii mai mari decît în căldarea *4*. Trecerea activităţii prin căldarea *7* se face mult mai lent. Fluctuaţiile

prin căldările 3 şi 4 indică existenţa în căldări a unor curenţi care pot împiedica depunerea reziduurilor în căldarea 4. De altfel, se observă depuneri de reziduuri în căldarea 5. Tot în

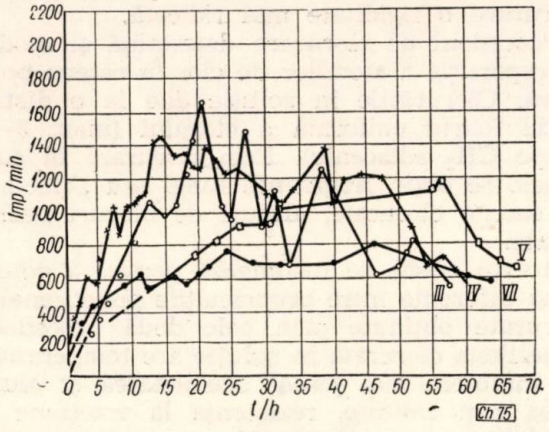


Fig. 4.

aceeaşi figură 4, se observă fluctuaţii şi la căldarea 5, mai mici însă decît la căldarea 4. Experienţa efectuată nu a avut condiţii favorabile, căldările 4 şi 5 conţinînd o cantitate mare de reziduuri. Existenţa unor astfel de variaţii în activitate indică existenţa unor curenţi turbionari care pot antrena o parte din reziduuri. În general însă, în ultimele căldări şi mai ales în căldarea 7 nu se mai poate vorbi de existenţa acestor variaţii, fapt care indică o funcţionare în general normală a căldărilor.

Studiul continuă, urmînd ca pe viitor să fie determinată proveniența coloraţiilor din soda topită ; vor fi utilizaţi în diferite variante izotopi radioactivi ai fierului şi manganului. Va fi utilizat şi ^{35}S, pentru a se cerceta dacă coloraţia este antrenată ca sulfură. Planul colectivului de cercetare mai are în vedere :

— controlarea la secţia bicromat a omogenizării materiei prime, atît în moară cît şi în cuptorul rotativ, prin utilizarea cromitului radioactiv ;

— continuarea la secţia alumină a lucrărilor privind studiul decantării şi solubilizării Al_2O_3 în dizolvator ;

— continuarea la secţia carbid a determinărilor începute la toţi trei electrozii, studiul făcîndu-se pe scurgeri simultane.

Toate aceste determinări au drept scop stabilirea şi îmbunătăţirea parametrilor de fabricaţie, în vederea obţinerii unor produse de calitate superioară.

CLORURAREA POLIETILENEI DE JOASĂ PRESIUNE ŞI COMPOUNDAREA CU CLORURĂ DE POLIVINIL

R. Mihail, F. Gherghel, M. Stănescu, S. Kornbaum

În ţara noastră, ca şi pe plan mondial, colectivele de cercetare acordă în prezent o atenţie deosebită lucrărilor legate de lărgirea domeniilor de utilizare şi de îmbunătăţirea caracteristicilor materialelor plastice intrate în uz. În acest domeniu de preocupări se încadrează şi prezenta lucrare. Sinteza polietilenei clorurate, care a constituit obiectul cercetărilor noastre, a dus la obţinerea unui elastomer care, prin compoundare cu CPV, conferă acesteia calităţi superioare, în special în ceea ce priveşte rezistenţa la şoc la temperaturi scăzute.

Problema ameliorării rezistenţei la şoc a CPV — mult cercetată în ultimii ani pe plan mondial — a fost rezolvată în general pe două căi :

— Plastifierea internă, prin copolimerizare, care nu duce însă, în majoritatea cazurilor, decît la un spor redus al rezistenţei la şoc.

— Elastifierea cu produşi macromoleculari, prin prepararea de aliaje polimere, procedeu modern, care duce la îmbunătăţiri considerabile ale rezistenţei la şoc. Se folosesc în general drept componente de aliere elastomeri : cloroprenul, cauciucurile butadienice (butadienă-acrilonitril, butadienă-stiren), poliuretanii şi poliolefinele clorurate şi sulfoclorurate.

Axarea cercetării pe linia compoundării CPV cu polietilena clorurată îşi găseşte justificarea în faptul că acest procedeu prezintă, în comparaţie cu celelalte posibilităţi de elastifiere a CPV, o serie de avantaje : compatibilitatea ridicată a celor doi polimeri şi rezistenţe bune la temperatură, lumină, radiaţii UV şi îmbătrînire faţă de aliajele cu cauciucuri cloroprenice, butadienice şi poliuretanice [1].

Cercetarea s-a desfăşurat în două direcţii de lucru, cuprinzînd pe de o parte studiul clorurării polietilenei la elastomeri adecvaţi pentru elastifierea CPV, pe de altă parte studiul compoundării celor doi polimeri.

La baza lucrării noastre a stat, în ce priveşte clorurarea polietilenei, numai o documentaţie de brevete [4]; nu am dispus de nici un studiu sistematic asupra sintezei şi proprietăţilor polietilenei clorurate. Ne-au lipsit, de asemenea, informaţii sigure despre procedeele de obţinere a aliajelor străine de acest tip, referitoare la calitatea şi proporţia de polietilenă clorurată folosită şi la metoda de compoundare.

I. Polietilena clorurată

Clorurarea polietilenei

Lucrările efectuate de noi s-au ocupat cu clorurarea polietilenei de joasă presiune cu clor gazos, în soluţie şi în suspensie (într-un lichid organic şi în apă) şi cu SO_2Cl_2 în soluţie *.

Clorurarea produce asupra polietilenei o modificare structurală, ducînd la transformarea din starea de polimer termoplastic la starea de elastomer. Acest fenomen are loc treptat, pe măsura avansării gradului de clorurare, caracteristicile elastomere atingînd valori maxime în domeniul de 35—45% conţinut în clor; în afara acestor limite, caracterul elastomer descreşte în amîndouă direcţiile. Fenomenul este explicabil prin faptul că introducerea clorului în macromolecula de polietilenă, cu cristalinitate înaltă, distruge această cristalinitate, constituind un element de asimetrie moleculară. Pe măsură ce conţinutul în clor creşte, scade implicit cristalinitatea şi se accentuează caracteristicile elastomere, pînă în domeniul de 35—45% clor. Cu creşterea în continuare a procentului de clor, valoarea acestuia se apropie de 56%, corespunzînd conţinutului în clor al CPV; în acest caz, repartiţia atomilor de clor în macromoleculă se apropie de cea simetrică din CPV, forţele intermoleculare polare (prin legături de hidrogen cu atomi de clor) se măresc şi produsul capătă o rigiditate similară cu cea a CPV neplastifiată.

Intensitatea caracterului elastomer al polietilenei clorurate şi implicit capacitatea de elastifiere a CPV sînt condiţionate de o serie de factori, şi anume:

— Natura liniară sau ramificată a polietilenei de bază — obţinută prin cataliză ionică la presiune joasă sau prin cataliză radicalică la presiune înaltă — se păstrează şi după clorurare; polietilena clorurată cu structură liniară posedă proprietăţi fizico-mecanice şi rezistenţă la solvenţi mai înalte decît cele ale polietilenei clorurate ramificate din polietilenă de presiune înaltă.

— Un al doilea factor determinant al structurii polietilenei clorurate îl constituie procedeul de clorurare. Principalele metode de clorurare — în soluţie, în suspensie şi în pat fluidizat — determină gradul în care structura cristalină a polietilenei este alterată prin clorurare, în funcţie de dispersia polimerului în mediul de reacţie. La un anumit grad de clorurare, structura cristalină iniţială este distrusă total la clorurarea în soluţie şi numai parţial în suspensie şi pat fluidizat. Cu cît distrugerea cristalinităţii polimerului este mai avansată, cu atît elasticitatea lui creşte, polietilenele clorurate în soluţie fiind mult mai elastice decît cele obţinute în suspensie. La acestea din urmă clorurarea are loc superficial, miezul cristalin al particulei de polimer rămînînd nealterat şi conferind produsului de clorurare o rigiditate mai ridicată.

Procedeul de clorurare determină şi modul de repartiţie a atomilor de clor în catena polimeră. Clorurările în soluţie duc la o distribuţie foarte uniformă a clorului (max. 3—4 grupe CH_2 adiacente). Prin clorurare în suspensie se obţin fragmente lungi sau „blocuri" de catenă clorurate, alături de blocuri necclorurate.

Aceste efecte se însumează pentru a determina diferenţa între proprietăţile polietilenelor clorurate obţinute prin cele două procedee: polietilena clorurată în soluţie are temperatura de înmuiere mai joasă, elasticitatea şi alungirea mai ridicate, rezistenţa la tracţiune şi rigiditatea mai scăzute şi o solubilitate mai mare decît polietilena clorurată în suspensie.

Pe baza concluziilor trase în urma varierii, pe de o parte a naturii polietilenei (de presiune joasă sau înaltă), pe de altă parte a procedeului de clorurare (în soluţie şi suspensie), ne-am oprit pentru definitivarea studiului nostru, în scopul obţinerii de produşi adecvaţi pentru elastifierea CPV, asupra clorurării polietilenei de joasă presiune cu clor gazos în soluţie.

Clorurarea a fost efectuată în soluţie de polietilenă 6% în tetracloretan sau clorbenzen, în sistem discontinuu şi sistem continuu.

Procedeul discontinuu ne-a servit în special pentru stabilirea cineticii de clorurare în condiţii de regim variate. S-a urmărit astfel variaţia gradului de clorurare în timp în funcţie de: greutatea moleculară a polietilenei, condiţiile de iniţiere, debitul de clor şi temperatura de clorurare.

Se constată că gradul de clorurare scade cu greutatea moleculară a polietilenei (fig. 1).

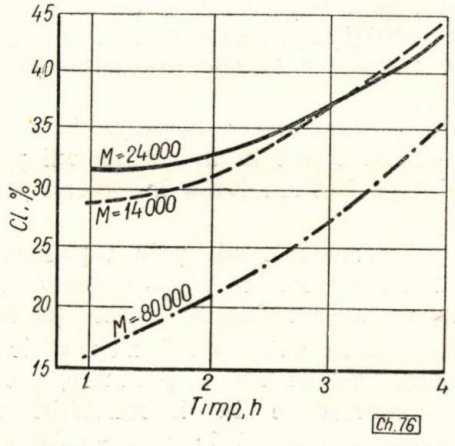


Fig. 1. Variaţia conţinutului în clor al polietilenei clorurate cu timpul de clorurare, funcţie de greutatea moleculară a polietilenei.

* Un alt colectiv din ICECHIM a cercetat clorurarea polietilenei de presiune înaltă (ing. M. Taizs).

Inițierea poate avea loc atît prin acțiune chimică cu inițiatori care pun în libertate radicali liberi (porofor, peroxid de benzoil) cît și fotochimic, la lumină (fig. 2). Inițierea prin

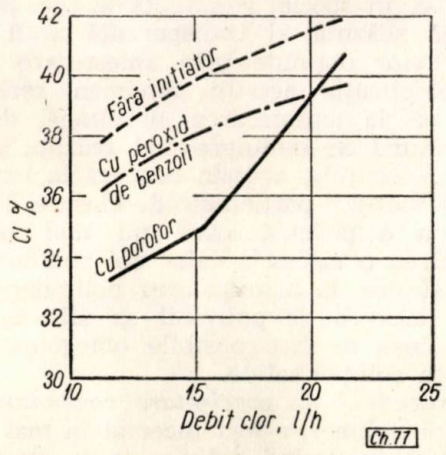


Fig. 2. Variația conținutului în clor al polietilenei clorurate cu debitul de clor, funcție de modul de inițiere.

lumină duce la rezultate similare cu clorurarea în prezența poroforului la întuneric ; poroforul și peroxidul de benzoil determină de asemenea grade de clorurare asemănătoare în condiții identice. Se constată că gradul de clorurare nu variază cu procentul de inițiator între 0,1—2,5% porofor.

La întuneric și în lipsa inițiatorilor la lumină influența temperaturii între 90—120°C este neglijabilă ; în prezența inițiatorilor, la lumină, viteza de reacție scade cu temperatura, desigur datorită degradării termice a inițiatorului care-și pierde din activitate la temperatură mai ridicată (fig. 3).

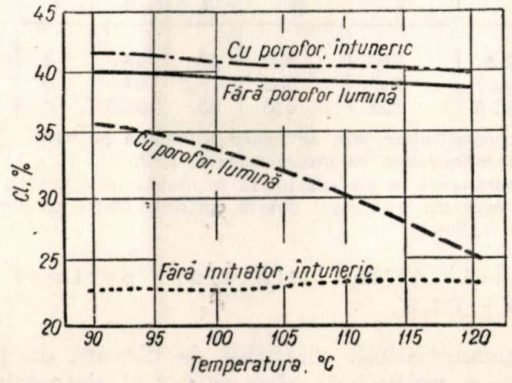


Fig. 3. Variația conținutului în clor al polietilenei clorurate cu temperatura de regim, funcție de modul de inițiere (Cl : PE = 1,15 g : 1 g).

Gradul de clorurare crește în mod normal cu cantitatea de clor introdusă, respectiv cu debitul de clor și durata clorurării (fig. 1 și 2).

S-a studiat în laborator și *clorurarea continuă* a polietilenei, procedeu asupra căruia nu există nici o mențiune în literatură.

Prin cercetarea clorurării continue a polietilenei s-a urmărit punerea la punct a unei metode mai avantajoase din punct de vedere tehnologic și economic decît cea discontinuă, prezentînd următoarele avantaje :

— productivitate mărită a instalației (6 kg produs/h și 100 l volum aparatură, la polimerizarea continuă, față de 0,9 kg produs/h și 100 l volum aparatură, la clorurarea discontinuă) ;

— uniformitatea calității produsului în timp, față de clorurarea discontinuă la care nu se poate asigura o reproductibilitate perfectă a șarjelor.

Procedeul continuu de clorurare constituie varianta definitivă propusă pentru introducerea fabricării polietilenei clorurate în stadiul pilot.

Studiul de laborator pentru clorurarea continuă a polietilenei a urmărit variația gradelor de clorurare în funcție de timpul de contact și de raportul clor : polietilenă.

S-a constatat o variație normală în sensul creșterii gradelor de clorurare cu acești doi parametri.

Pentru urmărirea variației gradelor de clorurare s-a pus la punct în cadrul laboratorului de analize chimice al institutului o metodă de analiză rapidă prin combustie a clorului. În sfîrșit, pentru controlul rapid al fabricației, variația conținutului în clor al polietilenei clorurate s-a urmărit și prin măsurarea indicilor de refracție ai soluțiilor de clorurare, în acest scop construindu-se curba de variație a indicilor de refracție în funcție de procentul de clor în produs.

Pentru izolarea polietilenei clorurate din soluțiile de clorurare, după încercări de precipitare cu diverși nesolvenți, s-a stabilit ca optimă pentru laborator precipitarea polimerului prin turnarea soluției în vînă subțire în apă la fierbere, sub agitare, solventul fiind antrenat continuu cu vapori de apă ; în fază pilot se va pune la punct un procedeu de precipitare prin injectarea sub presiune a soluției de polietilenă clorurată într-o baie de apă la fierbere.

Caracterizarea polietilenei clorurate

Polietilena clorurată se prezintă ca un elastomer ale cărui proprietăți fizico-mecanice variază în funcție de conținutul în clor, proprietățile elastomere fiind maxime între 34—45%. Din tabela 1 rezultă caracteristicile fizico-mecanice ale polietilenei clorurate (cu 41% Cl) în comparație cu alți elastomeri nevulcanizați.

Din punct de vedere chimic, polietilena clorurată a fost caracterizată analitic [5] prin dozarea rapidă a clorului precedată de purificare prin reprecipitare cu alcool din soluție

Tabela 1

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE POLIETILENEI CLORURATE ÎN COMPARAȚIE CU CELE ALE ALTOR ELASTOMERI

Caracteristici	Unități	Cauciuc natural	Cauciuc stirenic	Cauciuc nitrilic	PEC (41% Cl)
Modul la 300% alungire	kgf/cm²	3,0	3,3	5,7	6,3
Rezistența la tracțiune la rupere	kgf/cm²	3,4	4,1	6,6	14,5
Alungirea relativă la rupere	%	700	1 400	2 800	1 000
Alungirea remanentă	%	17	15	26	12

benzenică. Polietilena clorurată nu prezintă o temperatură precisă de înmuiere; la 140—150°C începe înmuierea treptată a polimerului, care se îngălbenește; la 200—230°C, acesta se descompune.

Față de agenții chimici, polietilena clorurată are o comportare intermediară între cea a polietilenei și cea a clorurii de polivinil. Este perfect rezistentă la acizi și alcalii diluate și concentrate, la benzine, alcooli și acetonă. Se dizolvă însă ușor la rece, pînă la 25—30%, în solvenți cloruraţi, hidrocarburi aromatice și ciclohexanonă.

Proprietățile mecanice ale polietilenei clorurate variază în funcție de gradul de clorurare; caracterul elastomer este maxim între 34—45% clor.

Stabilitatea termică a polietilenei clorurate este slabă; ea poate fi însă ameliorată prin adaos de stabilizatori.

II. Amestecul polimer clorură de polivinil — polietilenă clorurată (CPV—PEC)

Compoundarea clorurii de polivinil cu polietilena clorurată

Clorura de polivinil poate fi amestecată cu polietilena clorurată fie pe valț, fie înainte de izolarea polimerilor (soluția de polietilenă clorurată poate fi amestecată cu emulsie sau suspensie de clorură de polivinil).

a) Compoundarea pe valț. A fost folosită pentru compoundare clorură de polivinil obținută prin polimerizare în suspensie, cu $K = 70$. S-a lucrat pe valț de laborator, la temperatura de 150—155°C, în prezența a 2% stabilizator; timpul total de vălțuire a fost de 10 min.

Din primele încercări s-a constatat că prin aducerea simultană a polimerilor pe valț se obțin foi casante cu rezistență foarte scăzută la șoc. De aceea, a fost încercată o metodă nouă de compoundare, constînd în adăugarea polietilenei clorurate în amestec, după o preplastifiere a clorurii de polivinil pe valț timp de 5 min; se continuă vălțuirea încă 5 min. Acest procedeu asigură amestecarea omogenă a celor doi polimeri, care pot forma astfel soluții solide, ceea ce determină caracteristici mecanice, în special rezistență la șoc, la temperatură scăzută, și transparență mult superioare celor obținute prin amestecare simultană. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că la amestecarea simultană, datorită temperaturii de înmuiere mai scăzute a polietilenei clorurate, aceasta acoperă la temperatura de vălțuire particulele de clorură de polivinil cu o peliculă care nu mai permite dispersarea omogenă a celor doi polimeri. Prin preplastifiere, la introducerea polietilenei clorurate clorura de polivinil se află în stare fluidă, ceea ce face posibilă omogenizarea și formarea soluției solide.

b) Procedeul de *precipitare concomitentă* a celor doi polimeri a fost încercat în mai multe variante, amestecînd soluția de la clorurarea polietilenei cu emulsie sau suspensie de CPV. Izolarea polimerilor s-a făcut apoi asemănător cu cea a polietilenei clorurate, prin introducerea amestecului în apă fierbinte salină — care precipită amestecul de polimeri — și antrenarea solventului cu vapori. Din toate variantele de amestec încercate rezultă granule aglomerate, sfărîmicioase. Caracteristicile mecanice ale materialului astfel obținut sînt slabe, mai ales rezistența la șoc la temperaturi scăzute (tabela 2); ca atare, procedeul nu este adecvat.

Tabela 2

VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ALIAJULUI CPV/PEC (80/20) ÎN FUNCȚIE DE METODA DE AMESTECARE

PEC/%Cl	Rezistența la tracțiune, kg/cm²		Alungirea la rupere, %		Rezistența la șoc (necrestat) (*)	
	I	II	I	II	I	II
32,8	280	370	10	28	0	10
34,07	245	380	12,5	24	0	10
36,75	325	415	23	28,5	0	

I — compoundare prin adăugare simultană pe valț.
II — compoundare cu preplastifierea CPV.
* — rezistența la șoc exprimată în număr pe epruvete standard care nu s-au rupt, din 10 epruvete lovite cu ciocanul de 40 kgf/cm².

Proprietățile aliajului polimer CPV—PEC

Caracteristicile aliajului de clorură de polivinil — polietilenă clorurată sînt determinate de următorii factori: procedeul de compoundare, calitatea polietilenei clorurate folosite (greutatea moleculară a polietilenei, procedeul de clorurare, conținutul în clor) și raportul CPV/PEC în amestec.

În studiul de laborator a fost urmărită variația acestor parametri, în scopul obținerii unui compound cu calități fizico-mecanice (în

special rezistenţe la şoc la temperaturi joase) optime.

Influenţa *metodei de amestecare a polimerilor*, discutată anterior, este ilustrată de datele din tabelele 2 şi 3.

Tabela 3

VARIAŢIA PROPRIETĂŢILOR MECANICE ALE ALIAJULUI CPV/PEC (70–30) ÎN FUNCŢIE DE METODA DE AMESTECARE

Proprietăţi	Aliaj obţinut pe valţ cu preplastifiere	Aliaj obţinut prin precipitare concomitentă
Rezistenţa la rupere, kgf/cm²	290	245
Alungirea la rupere, %	70	180
Rezistenţa la încovoiere, kgf/cm²	555	330
Modul de elasticitate la încovoiere, kgf/cm²	20 000	17 000
Duritate Brinell 10″/60″, kgf/cm²	700/650	600/520
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la 20°C, kgf. cm/cm²	FR	FR
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la 0°C, kgf. cm/cm²	FR	30—60
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la —10°C, kgf. cm/cm²	FR	8—48
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la —20°C, kgf. cm/cm²	FR	16—44
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la —30°C, kgf. cm/cm²	65—FR	15—22
Rezistenţa la şoc (epruvete crestate) la 20°C, kgf. cm/cm²	60—FR	6—50
Rezistenţa la şoc (epruvete crestate) la 0°C, kgf. cm/cm²	2—18	2
Stabilitatea termică Vicat, °C	69	65

Greutatea moleculară a polietilenei folosite la clorurare nu are o influenţă considerabilă. La valori ale conţinutului în clor apropiate, caracteristicile mecanice ale amestecurilor cu polietilenă clorurată obţinută din polietilenă cu 14 000 sau 80 000 greutate moleculară nu diferă considerabil. Se observă doar o slabă ameliorare a rezistenţei la şoc la frig (— 16°C), la polietilena de greutate mare (80 000). Acest avantaj redus nu compensează însă dezavantajele folosirii polietilenei de greutate moleculară ridicată în procesul de clorurare, aşa încît rămîne de preferat utilizarea polietilenei de greutate moleculară mai redusă (14 000—24 000).

În ce priveşte *metoda de clorurare*, s-a dovedit optimă clorurarea în soluţie, deoarece polietilenele clorurate în suspensie duc la compounduri cu rezistenţe la şoc reduse.

Conţinutul în clor al polietilenei clorurate determină în primul rînd caracterul elastomer al acesteia. Domeniul de elasticitate maximă cuprins între 34—45% Cl corespunde calităţii de polietilenă clorurată adecvate măririi rezistenţei la şoc, mai ales la frig, a clorurii de polivinil. Sînt de preferat pentru compoundare polietilenele clorurate conţinînd 40—45% Cl, care conferă produselor obţinute din aliajul respectiv o transparenţă maximă.

Pentru a scoate în evidenţă îmbunătăţirea rezistenţei la şoc datorită acţiunii elastifiante a polietilenei clorurate asupra clorurii de polivinil, în fig. 4 şi 5 rezistenţele la şoc ale

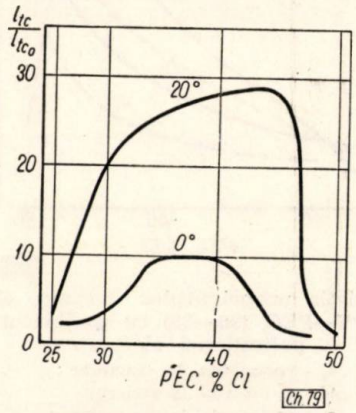


Fig. 4. Variaţia rezistenţei la şoc (epruvete crestate) a aliajului CPV—PEC (80—20) cu conţinutul în clor al PEC. (Rezistenţele la şoc expprimate în multipli ai rezistenţei la şoc a clorurii de polivinil dure).

amestecului celor doi polimeri (80 CPV — 20 PEC) sînt exprimate în multipli ai rezistenţei la şoc a clorurii de polivinil dure, neplastifiate.

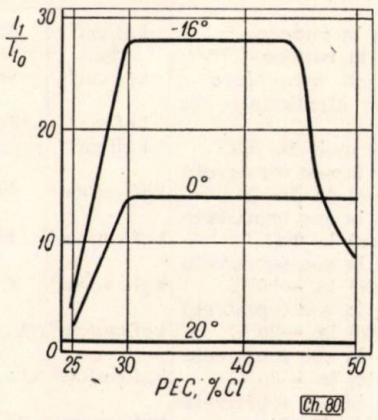


Fig. 5. Variaţia rezistenţei la şoc (epruvete necrestate) a aliajului CPV—PEC (80—20) cu conţinutul în clor al PEC. (Rezistenţele la şoc exprimate în multipli ai rezistenţei la şoc a clorurii de polivinil dure).

În diagrama din fig. 6 sînt reprezentate curbele de variaţie a celorlalte proprietăţi mecanice ale amestecurilor, în funcţie de conţinutul în clor al polietilenei clorurate.

Conţinutul în polietilenă clorurată determină rigiditatea aliajului polimer, al cărui modul de elasticitate este cu atît mai scăzut cu cît este mai bogat în polietilenă clorurată (tabela 4).

Stabilitatea termică este mai scăzută la compound decît la clorura de polivinil; ea

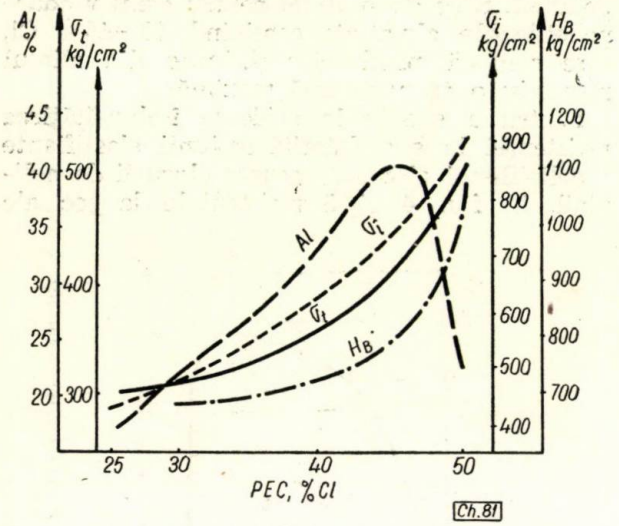


Fig. 6. Variaţia proprietăţilor mecanice ale aliajului polimer CPV—PEC (80—20) cu conţinutul în clor al polietilenei clorurate :
σ_t – rezistenţa la tracţiune ;
Al – alungirea la rupere ;
σ_i – rezistenţa la încovoiere ;
H_B – duritatea Brinell.

Prelucrarea amestecurilor

Prelucrarea amestecurilor CPV—PEC la obiecte finite s-a efectuat prin toate metodele uzuale pentru CPV : presare, extrudere, injecţie etc.

S-au obţinut la ICECHIM tuburi extruse, plăci simple şi ondulate, obiecte presate de uz comun, obiecte injectate etc., cu caracteristici mecanice superioare, mai ales în ce priveşte rezistenţa la şoc la frig.

Aliajul se prelucrează mai uşor decît CPV dură ; materialul prezintă o fluiditate ridicată, chiar la o temperatură cu 10—15°C mai scăzută decît cea uzuală pentru prelucrarea CPV dură şi necesită un consum de energie mai mic decît CPV pentru extrudere şi injecţie.

Utilizarea aliajelor CPV—PEC

Valorificarea aliajului CPV—PEC se poate realiza prin utilizarea în domenii variate : folii calandrate pentru ambalaje rezistente în industria alimentară, folii cu formare prin vid, acoperiri, plăci plane sau ondulate fabricate

Tabela 4

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE ALIAJULUI CPV-PEC ÎN COMPARAŢIE CU CELE ALE ALIAJULUI DIN IMPORT, CLORURII DE POLIVINIL ŞI POLIETILENEI

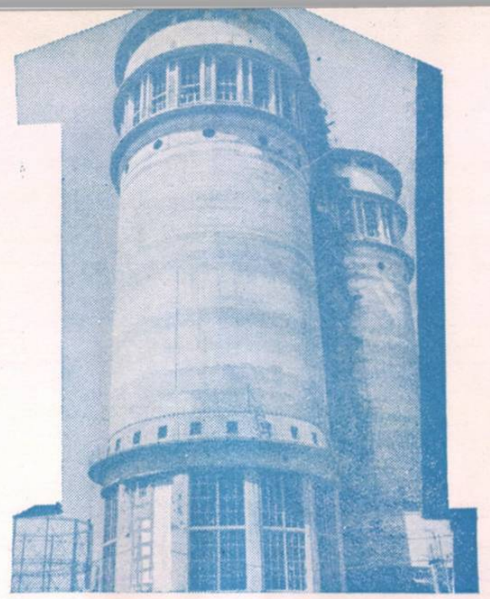
Caracteristici	Unităţi	Aliaj CPV—PEC (ICECHIM) conţinut în PEC(43%Cl),% :				Aliaj CPV-PEC din import sorturi :			CPV dur (polimerizată în suspensie K 70)	Polietilenă (polimerizată la presiune joasă M 24 000)
		10	15	20	30	I	II	III		
Rezistenţa la rupere	kgf/cm²	525	480	320	290	450	350	230	560	250–350
Alungirea la rupere	%	36	43	45	70	30	50	100	25	800
Rezistenţa la încovoiere	kgf/cm²	980	785	670	555	750	550	200	1 130	280—300
Modul de elasticitate la încovoiere	kgf/cm²	32 000	24 700	22 300	20 000	13 800	11 300	5 100	37 000	2 000—5 000
Duritate Brinell 10″/60″	kgf/cm²	1 100/1025	500/860	—/700	700/650	900/850	750/700	350/300	170/1 100	330/300
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la 20°C	kgf.cm/cm²	FR	FR	FR	FR	FR	FR	FR	25. .FR	FR
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la 0°C	kgf.cm/cm²	FR	FR	FR	FR	FR	FR	FR	20 ..FR	
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la —10°C	kgf.cm/cm²	FR	FR	FR	FR	—	—	—	—	
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la —20°C	kgf.cm/cm²	65...FR	FR	FR	FR	60...FR	FR	FR	6...45	
Rezistenţa la şoc (epruvete necrestate) la —30°C	kgf.cm/cm²	30...130	30...FR	40.. FR	65...FR	—	—	—	—	
Rezistenţa la şoc (epruvete crestate) la 20°C	kgf.cm/cm²	2 ..6	5.. 55	40.. 60	60...FR	40	50	50...FR	2	8
Rezistenţa la şoc (epruvete crestate) la 0°C	kgf.cm/cm²	2 ..3,5	2 ..4,5	1,5...3	2...18	8	10	20	2	
Stabilitatea termică Vicat	°C	86	78	78	69	80	75	55	90	

poate fi ameliorată satisfăcător pentru necesităţile de prelucrare prin adăugare de stabilizatori.

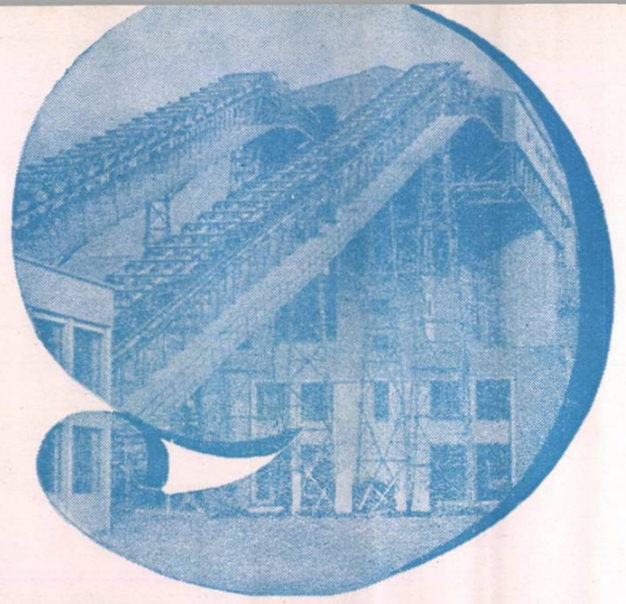
Aliajul CPV—PEC întruneşte *rezistenţa înaltă la coroziune chimică* a polimerilor componenţi, fiind stabil la acţiunea apei, acizilor, bazelor, hidrocarburilor alifatice, acetonei, alcoolilor etc. [3].

prin presare, ţevi pentru hidroameliorаţii cu rezistenţă la şoc la temperaturi scăzute foarte ridicată, profile diverse, izolaţii electrice pentru cabluri neinflamabile şi cu rezistenţă chimică ridicată, sticle şi corpuri goale pentru industria alimentară şi industria chimică etc.

În toate aceste domenii aliajul prezintă avantaje remarcabile în comparaţie cu polimerii



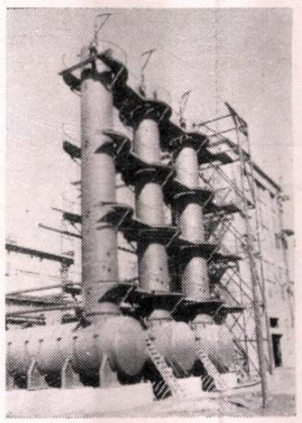
Roznov — Combinatul de îngrăşăminte azotoase — turnul de granulare.



Govora — Uzina de sodă.

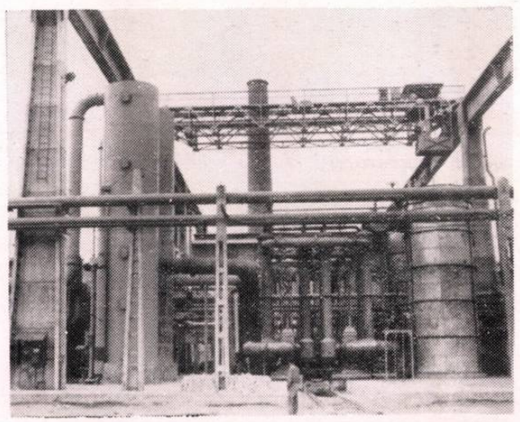
Oneşti — noul oraş.

Fabrica de mase plastice Bucureşti — fabricarea polietilenei.

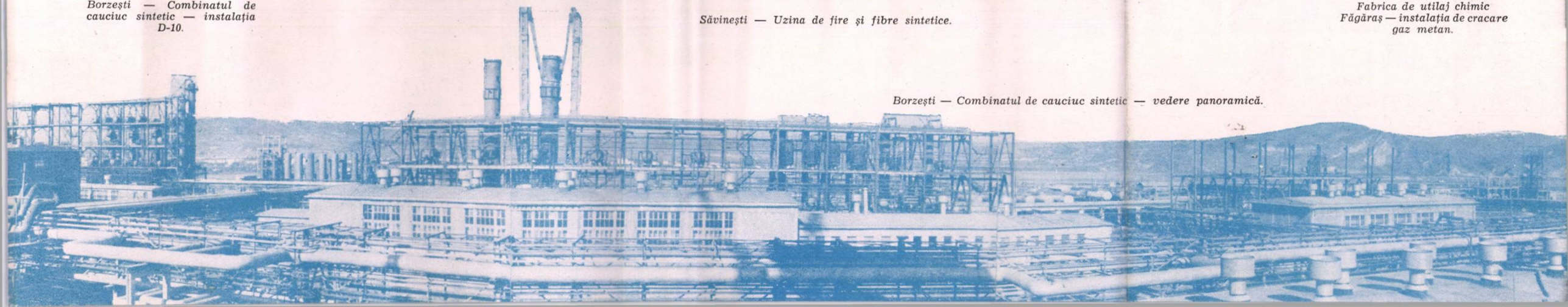


Borzeşti — Combinatul de cauciuc sintetic — instalaţia D-10.

Săvineşti — Uzina de fire şi fibre sintetice.



Fabrica de utilaj chimic Făgăraş — instalaţia de cracare gaz metan.



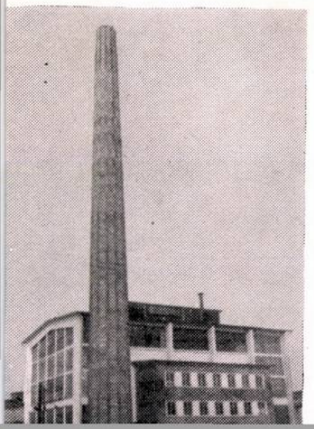
Borzeşti — Combinatul de cauciuc sintetic — vedere panoramică.

Uzina chimică „Petre Poni“ — depozit apatită exterior.

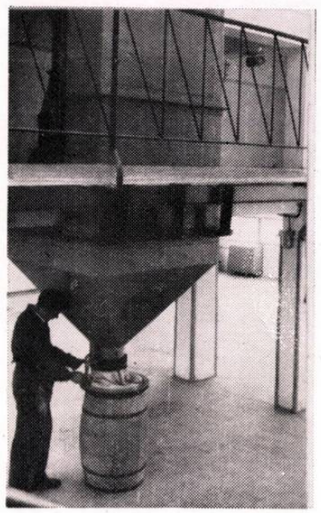
Aspecte din INDUSTRIA CHIMICĂ

Victoria — noul oraș.

Uzina chimică Rișnov — vedere panoramică.



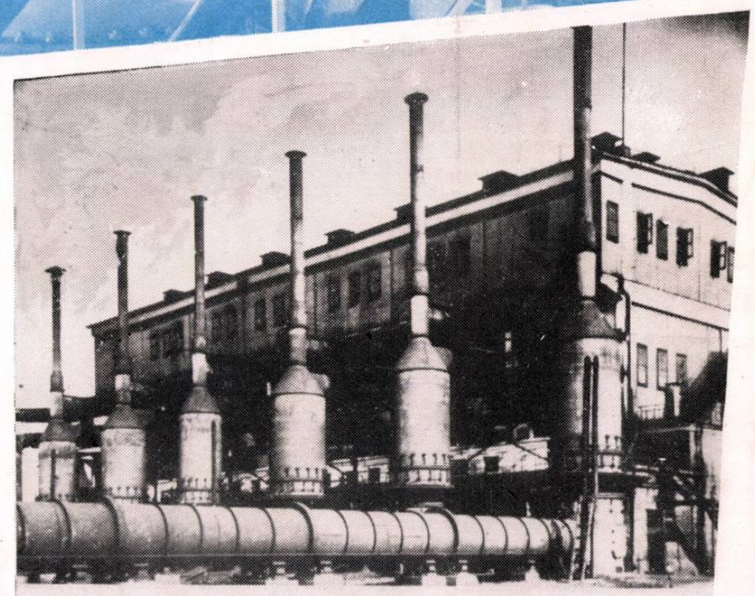
Uzina „21 Decembrie“.



Turda — hexacloran.

Iași — Fabrica de antibiotice.

Uzinele „Nicolae Teclu“ — granularea negrului de fum.



de bază : clorura de polivinil şi polietilena. Faţă de clorura de polivinil este evidentă îmbunătăţirea considerabilă, prin aliere, a rezistenţei la şoc, mai ales la temperaturi scăzute, fără a fi afectate într-o măsură însemnată pentru necesităţile de utilizare rezistenţele la tracţiune şi încovoiere şi modulul de elasticitate. Faţă de polietilenă, se constată că aliajele cu 20—30% polietilenă clorurată au rezistenţe la rupere asemănătoare, rezistenţa la încovoiere şi modulul de elasticitate fiind mai ridicate ; rezistenţele la şoc sînt pe epruvete necrestate similare cu cele ale polietilenei, iar pe epruvete crestate net superioare (tabela 4).

Rezultă de aici posibilitatea utilizării de piese filetate din aliaj CPV—PEC, rezolvîndu-se astfel problema îmbinărilor, prin eliminarea necesităţii adezivilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Frey H. H., Kunststoffe, *49*, 1959, p. 50.
2. Krenzel B. A., J. prikl. himii, *32*, 1959, 6, p. 1404.
3. Dolezel B., Chem. Prùmsyl., 1961, 2, p. 106.
4. Bv. fr. 1198579, 1173851, 1198421, 1195730, 1197716, 1180397/1959, 1145459/1957.
5. Miss A., Coppel P., Revista de standardizare, 1959, 3, p. 142.

FTALOCIANINA DE CUPRU

SINTEZA ANHIDRIDĂ FTALICĂ — UREE — SOLVENT

H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu

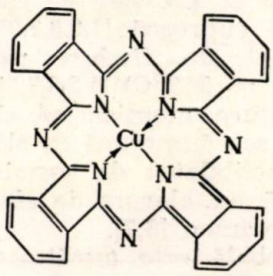
Datorită nuanţelor vii şi frumoase şi proprietăţilor lor superioare — putere tinctorială ridicată şi rezistenţă foarte mare la diverşi agenţi fizico-chimici — ftalocianinele — în majoritatea lor pigmenţi albaştri şi verzi — sînt coloranţi de mare importanţă industrială. În mod curent sînt utilizate în industria lacurilor, a cernelurilor de tipar, în industria materialelor plastice, a cauciucului, a pielăriei, la obţinerea coloranţilor de pictură şi a emailurilor şi în industria textilă.

Odată cu dezvoltarea în ţara noastră a industriei materialelor plastice a apărut necesitatea studierii unor pigmenţi albaştri de foarte bună calitate, în vederea obţinerii lor pe scară industrială. Dintre aceştia fac parte în primul rînd ftalocianinele ; aceiaşi pigmenţi sînt greu de înlocuit şi în industria cernelurilor de tipar şi a anumitor lacuri.

Primele ftalocianine au fost descoperite întîmplător, în anii 1927—1928 : ftalocianina albastră de cupru de către Diesbach şi von der Weid, iar ftalocianina de fier de către Dandrige, Drescher şi Thomas. Structura lor a fost stabilită ulterior, în 1934, de către R. P. Linstead, prin determinarea greutăţii moleculare, şi verificată cu raze X, în 1936, de Robertson.

Molecula de ftalocianină este un sistem tetragonal, coplanar şi simetric, compus din patru resturi de izoindol — legate între ele analog cu resturile de pirol în porfirine — avînd în centru doi atomi de hidrogen, care pot fi înlocuiţi cu metale fără deformarea legăturilor din sistem. Derivatul de cupru, de exemplu, are metalul strîns legat prin patru legături coplanare şi prezintă mare stabilitate.

Dintre compuşii metalici ai ftalocianinei, cel mai valoros produs este ftalocianina de cupru ; ea corespunde pigmentului Monastral Fast Blue (ICI), Heliogenblau B, LBGN (BASF). Se caracterizează printr-o foarte mare stabilitate, sublimă fără descompunere la 550—



Ch. 104a

580°C, se dizolvă în acid sulfuric concentrat şi reprecipită netransformată la diluare. Este rezistentă la acizi şi alcalii ; doar agenţii de oxidare energici o atacă, transformînd-o în ftalimidă.

Realizarea industrială a ftalocianinei de cupru este de dată relativ recentă (1934—1936), iar referinţele asupra modului de preparare găsite în literatura de specialitate sub formă de articole şi brevete prezintă multe lacune. De aceea, a fost necesară cercetarea la scară de laborator, atît a sintezei propriu-zise a pigmentului, cît şi a prelucrării ulterioare, care în cazul ftalocianinei comportă operaţii multiple, destul de dificile, care au un efect determinant asupra calităţii pigmentului.

Metodele de preparare cu importanţă tehnică pornesc de la ftalonitril [1,3,5,7] sau de la anhidridă ftalică — uree (metoda Wyler) [1,2,5,6,7,8] şi se realizează :

a) pe cale uscată, prin coacere ;

b) pe cale umedă, în solvent.

Din unele încercări efectuate anterior şi din literatura consultată s-a desprins concluzia că metoda coacerii, indiferent de materia primă, nu este avantajoasă pentru condiţiile ţării noa-

stre, deoarece în cazul unui proces discontinuu se obţin şarje neomogene, greu reproductibile, cu randamente mici şi care necesită multă manoperă. În ceea ce priveşte procesul continuu, care cere aparatură specială, acesta este indicat numai pentru producţii foarte mari. Din aceste motive, cercetarea s-a axat pe studierea metodelor pe cale umedă, pornind de la anhidridă ftalică. Nu s-a pornit de la ftalonitril ca materie primă deoarece fabricarea lui necesită o instalaţie complicată, nerentabilă în condiţiile fabricării unei cantităţi mici.

Sinteza pe cale umedă pornind de la anhidridă ftalică şi uree prezintă următoarele avantaje:

— necesită aparatură utilizată curent în industria coloranţilor;

— materiile prime sînt simple şi în majoritate indigene;

— operaţiile sînt reproductibile;

— randamentele obţinute sînt bune.

Prepararea ftalocianinei de cupru pe cale umedă pornind de la anhidridă ftalică, uree şi o sare de cupru se face în solvent, în prezenţa unui catalizator. Temperatura de regim este 190—200°C. Ca sare de cupru se utilizează clorura cuproasă [1,2,6,7,8], iar ca solvent cu punct de fierbere ridicat triclorbenzenul (p.f. = 213°C) [1,2,6,7,8]. Drept catalizator, literatura menţionează clorura ferică, singură [1,7] sau împreună cu clorura de aluminiu [1], molibdatul de amoniu, singur [2] sau împreună cu clorura de aluminiu [8], şi pentoxidul de arsen [6,7].

Reacţia globală este următoarea:

$$4C_8H_4O_3 + 8(NH_2)_2CO + Cu_2Cl_2 \xrightarrow[\text{solvent}]{\text{cataliz.}} C_{32}H_{16}N_8Cu + 8NH_3 + CuCl_2 + 4H_2O + 8CO_2$$

Presupunem că intermediar au loc transformările chimice redate în schema alăturată.

Ftalocianina de cupru poate exista sub două modificaţii cristaline, α şi β, care diferă între ele prin solubilitate, nuanţă şi stabilitate termică. Forma metastabilă este modificaţia α, iar forma stabilă este modificaţia β. Solvenţii favorizează trecerea în forma β. Cele două tipuri se pot distinge cu exactitate prin spectrul de absorbţie în infraroşu [10] şi prin difracţia în raze X. Prin aceste analize s-a stabilit că diferenţele între structura cristalină a celor două forme constau în aranjamentul moleculei de ftalocianină faţă de planul cristalului.

Majoritatea metodelor utilizate pentru prepararea ftalocianinelor produc pigmenţii în forma β, cu particulă de dimensiuni mai mari, care-i conferă o putere tinctorială mai scăzută. Pentru îmbunătăţirea puterii tinctoriale şi mărirea vioiciunii nuanţei se utilizează diverse procedee fizice, care au drept efect trecerea în modificaţia α, cu particulă foarte mică.

Scopul cercetării a fost stabilirea parametrilor reacţiei şi influenţa acestora, astfel încît să fie realizat un mod de preparare cît mai simplu, uşor aplicabil în industrie, din care să rezulte, cu randamente bune, un produs de bună calitate.

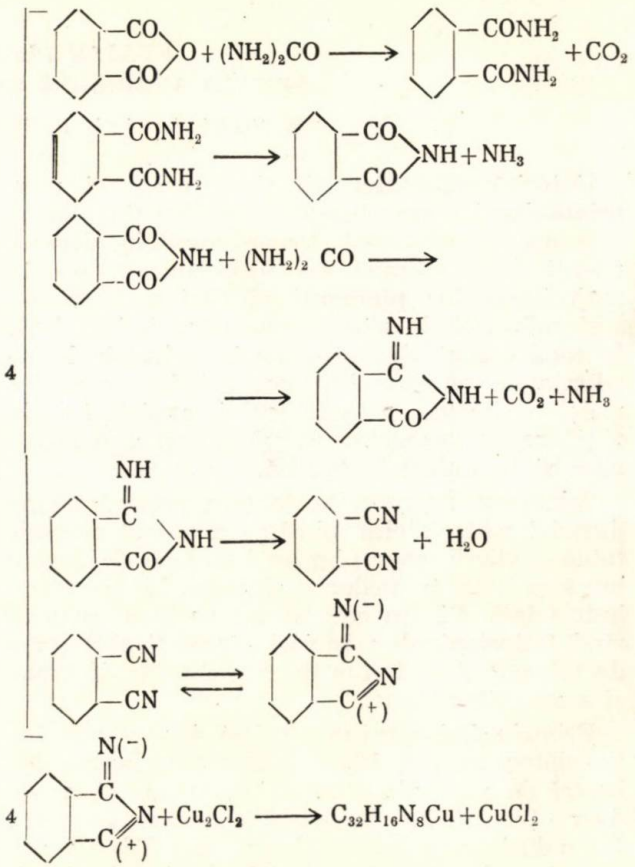
Fazele distincte ale cercetării efectuate au fost:

1) sinteza propriu-zisă, cu obţinerea formei β;

2) prelucrarea ulterioară, cu obţinerea formei α;

3) stabilizarea;

4) finisarea, pentru obţinerea unui produs cu putere tinctorială ridicată.



1. Încercările efectuate au dus la următoarele concluzii:

a) Raportul optim de reactanţi este: anhidridă ftalică: uree = 1 : 1,6; anhidridă ftalică: clorură cuproasă = 1 : 0,2.

b) Raportul solvent : anhidridă ftalică = = 4,5 : 1 este necesar pentru obţinerea unei mase omogene, agitabilă în timpul reacţiei.

c) Utilizarea drept catalizator numai a clorurii ferice nu este suficientă, deoarece se obţine un produs de calitate inferioară. Utilizarea clorurii ferice împreună cu clorura de aluminiu, în raport = 0,1 : 0,25 la o parte anhidridă ftalică, duce la obţinerea unui produs mai slab tinctorial decît etalonul BASF.

Molibdatul de amoniu, în raport = 0,005 : 1 molidbdat : anhidridă, este catalizatorul optim pentru această reacție, produsul obținut fiind comparabil cu etalonul.

d) Durata optimă a reacției este de 8 ore, la temperatura 190—200°C.

În condițiile stabilite a fost obținută forma β a ftalocianinei de cupru, de concentrație ~ 95%, produs comparabil cu etaloanele străine. Produsul analizat prin spectrografie în infraroșu a prezentat puritatea 99,94% forma β .

2. Există două posibilități aplicabile industrial pentru obținerea formei α a ftalocianinei, cu dimensiuni reduse ale particulei :

— pastificarea acidă în acid sulfuric concentrat (~ 96%) ;

— suspendarea acidă, în acid sulfuric de concentrație ~ 65%.

Deoarece aplicarea celui de-al doilea procedeu necesită aparatură specială iar modul de lucru este mai complicat — condiții rigide, care, puțin modificate, influențează calitatea produsului — a fost studiată prima metodă, stabilindu-se condițiile de lucru.

Metoda constă în suspendarea pigmentului (forma β) în acid sulfuric concentrat, astfel încît să se obțină aproape o soluție ; urmează diluarea, prin turnarea suspensiei sulfurice în apă [4]. Pigmentul rezultat este foarte fin dispersat.

Factorii caracteristici operației de dispersie sînt :

a) concentrația acidului sulfuric ;

b) temperatura de diluare ;

c) diluția.

S-au stabilit următoarele :

a) Concentrația optimă a acidului sulfuric este de 96%. Utilizarea acidului sulfuric tehnic de ~ 93% nu influențează sensibil calitatea produsului final.

b) Încercările au fost efectuate la temperaturi de diluare de 90—110°C. Temperatura optimă a fost de 110°C.

c) Diluția optimă apă-pigment a fost 30 : 1.

A fost obținut un pigment cu concentrația 98% (stabilită analitic) ; la analiza spectrografică produsul a prezentat puritatea 100% formă α .

3) Formele α și β ale ftalocianinei obținute din operațiile anterioare au tendința ca, la temperaturi ridicate sau prin păstrare în solvenți, să-și modifice forma cristalină, prin refloculare și reprecipitare ; aceasta duce la scăderea puterii tinctoriale și la modificarea nuanței, ceea ce limitează utilizarea lor la anumite domenii. Este deci necesară o operație fizică de stabilizare a formei.

Stabilizarea a fost realizată prin măcinarea pigmentului într-o moară cu bile, în prezența unor săruri anorganice sau organice, solubile în apă și anhidre (clorură de sodiu, clorură de calciu, sulfat de sodiu, acetat de sodiu), hidrocarburi aromatice solide, antrenabile cu vapori (naftalina) sau solvenți organici (xilen), cu un mic adaos de emulgator. După o măcinare de 50 ore a fost obținut un pigment cu nuanță ceva mai verzuie decît cel inițial, cu putere tinctorială mărită și stabil la fierbere în solvenți.

Cercetarea a urmărit eliminarea operației de stabilizare, intervenind în sinteza propriu-zisă. Cunoscînd că o ușoară clorurare a ftalocianinei stabilizează pigmentul, clorura cuproasă a fost înlocuită prin clorură cuprică ; la temperatura ridicată a reacției aceasta formează o cantitate mică de ftalocianină monoclorurată, care conferă stabilitate produsului final. Verificarea practică a produsului a confirmat aceasta ; final a fost obținută ftalocianină stabilă în solvenți, de foarte bună calitate.

4. Pigmentul de ftalocianină poate fi prezentat final sub formă de pulbere uscată sau sub formă de pastă apoasă.

Pentru obținerea sub formă de pulbere, pasta de pigment a fost uscată la 60°C și măcinată. Temperatura mai ridicată la uscare favorizează aglomerarea particulelor de pigment.

Livrarea pigmentului sub formă de pastă este preferabilă, deoarece se prelucrează mai ușor ; prin procedeul numit „flushing", din suspensia apoasă pigmentul poate fi trecut în suspensia lichidului utilizat ca liant. Astfel se evită uscarea și se elimină pierderea intensității culorii și aglomerarea pigmentului, frecventă la uscare.

Din aceste motive a fost preferată finisarea ftalocianinei prin măcinare umedă ; se obține o pastă cu pigmentul foarte fin dispersat, cu putere tinctorială mărită și cu textură moale. Măcinarea a fost realizată într-o moară cu bile, în care a fost introdusă suspensie apoasă cu 25—40% pigment și 4—10% emulfor (acid oleic condensat cu oxid de etilenă). Durata măcinării a fost de 20 ore. A fost obținută ftalocianină de cupru, produs dispersat și stabilizat, cu randament global de ~ 82% față de anhidrida ftalică.

Paralel cu operațiile de sinteză, prelucrare și finisare, au fost puse la punct metode de analiză cantitativă a ftalocianinei.

Metodele au avut la bază două principii :

1. Dozare prin purificare cu acid sulfuric și solvent.

2. Dozare prin oxidare cu sulfat ceric.

1. Analiza constă în solubilizarea pigmentului în acid sulfuric concentrat și reprecipitare prin diluare [9]. Urmează spălarea cu solvenți (toluen și metanol) a pigmentului filtrat. Metoda este aplicabilă pentru ambele forme, α și β, ale ftalocianinei.

2. Analiza cu sulfat ceric constă în oxidarea unei probe de pigment, la cald (60°C), cu exces de soluție de sulfat ceric 0,1 *n*, cu factor cunoscut. Se introduce apoi sare Mohr soluție 0,1 *n* în cantitate cunoscută și aproape echivalentă cu soluția de sulfat ceric ; excesul se titrează cu sulfat ceric, în prezența unui indicator (Patentblau V). Se lucrează în mediu de acid sulfuric 0,1 *n*. Metoda se aplică cu rezultate bune pentru forma α a ftalocianinei.

Produsele obținute, analizate prin aceste metode, au avut, după uscare, pentru forma β concentrații de 84—95% ftalocianină de cupru, iar pentru forma α concentrații de 96—98% ftalocianină de cupru.

Ftalocianina de cupru sintetizată a fost analizată și cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu*. A fost folosită dispersia probelor în nujol, iar ca etaloane pigmenți din import. Ca bande caracteristice pentru cele două forme cristaline α și β au fost utilizate bandele de la 720 și 730 cm^{-1}, respectiv. S-a lucrat în cuve de sare, la o grosime de 0,025 mm. Cu ajutorul coeficienților de extincție stabiliți la lungimile de undă caracteristice și folosind sistemul de ecuații, a fost calculat conținutul în forma α, respectiv β, al ftalocianinei de cupru. Din datele obținute rezultă că ftalocianina de cupru realizată în condițiile optime stabilite în cadrul cercetării conține, după sinteza propriu-zisă, 99,9% formă β, iar după pastificare acidă (dispersare), 100% formă α.

Pigmenții de ftalocianină de cupru sintetizați au fost verificați practic, în decursul cercetării, de către colectivul de cerneluri al Laboratorului central de cercetări pentru lacuri și cerneluri al fabricii „13 Septembrie". În urma selecționării făcute prin această verificare a fost fixat cel mai potrivit mod de lucru prin care se obține ftalocianină de bună calitate, comparabilă cu etalonul străin, a cărei fabricare necesită aparatură relativ simplă.

* Analiza în infraroșu a fost efectuată de către tov. C. Lupu și G. Stănescu, în laboratorul de spectroscopie al ICECHIM.

BIBLIOGRAFIE

1. Fiat 1313, vol. III, p. 273, 446.
2. Borodkin V. F., Usacheva K. V., Izv. VUZ, Him. i him. tehnol., 1958, *3*, p. 142.
3. Bios 960, p. 32—69.
4. Borodkin V. F., Usacheva K. V., Dormidontova A. I., Izv. VUZ, Him. i him. tehnol., 1958, *5*, p. 131.
5. Lubs H. A., The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, 1955, p. 577.
6. Cekalin M. A., Him. i tehnol. org. krasit., 1956, p. 519.
7. Venkataraman K., The chemistry of Synthetic Dyes 1952, p. 1118.
8. D.P. 950495, 1956.
9. Boridkin V. F., Izv. VUZ, Him. i him. tehnol., 1958, *2*, p. 147.
10. Sidorov A. N., Dokl. AN SSSR, 1955, 104.

POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A IZOPRENULUI CU TRIETILALUMINIU ȘI TETRACLORURĂ DE TITAN.

NOTA I.

O. Solomon, E. Ceaușescu, S. Bittman, B. Hlevca, I. Florescu, E. Mihăilescu, I. Ciută

Polimerizarea stereospecifică a dienelor a permis obținerea — pentru prima oară — a cauciucului sintetic cu structură similară cauciucului natural.

În lucrările efectuate de noi au fost luate în considerație datele din literatură referitoare la utilizarea în polimerizarea dienelor și olefinelor a unor catalizatori specifici — trietilaluminiul și tetraclorura de titan — cunoscuți pentru înalta lor stereospecificitate.

Deși polimerizarea stereospecifică a fost în ultimii 5—6 ani foarte mult discutată și experimentată, problema stabilirii naturii mecanismului de reacție în cazul dienelor rămîne totuși deschisă.

Deosebirile de comportare în procesul de polimerizare între olefine și diene provin, în special, din natura dublei legături ; în timp ce olefinele prezintă un caracter total de dublă legătură, la diene acest caracter este parțial ; de aici provine și reactivitatea diferită a celor patru atomi de carbon din moleculă.

Analogia prezentată de unii autori [1] cu privire la mecanismul polimerizării stereospecifice a olefinelor și dienelor trebuie privită cu multă rezervă. Este probabil ca mecanismul reacției de polimerizare stereospecifică a dienelor să fie cu totul deosebit de cel al olefinelor.

Astfel, dacă se ia în considerație numai influența sistemului de electroni al dublelor legături conjugate asupra sistemului catalitic, rezultă că modul de desfășurare a procesului de polimerizare a dienelor diferă de cel al olefinelor. Această influență mai reiese și din următoarele :

— mai mult decît la polimerizarea olefinelor, la polimerizarea dienelor există posibilitatea utilizării unui singur catalizator, de exemplu, butil-litiul sau litiul metalic sub formă de dispersie, în locul unui amestec de catalizator ;

— polimerizarea stereospecifică a dienelor nu este condiționată de existența unei suprafețe solide cu centri activi [2], întrucît se pot obține polimeri stereospecifici cu procente ri-

dicate în microstructură cis 1—4 şi în cazul polimerizării izoprenului cu butil-litiu — polimerizare care decurge în mediu omogen [3, 4, 5].

Lucrările publicate în legătură cu polimerizarea izoprenului cu catalizatori bimetalici, [6, 7, 8, 9] se referă în mod special la polimerizarea izoprenului cu triizobutilaluminiu şi tetraclorură de titan.

Un număr foarte redus de lucrări se referă la folosirea trietilaluminiului şi tetraclorurii de titan, drept catalizatori pentru polimerizarea izoprenului [10, 11].

În ultimul timp au fost încercaţi drept catalizatori pentru polimerizarea stereospecifică a izoprenului şi alţi complecşi bimetalici [12, 13, 14].

Din studiul acestora rezultă că nu există încă un punct de vedere unitar în ceea ce priveşte mecanismului de reacţie ; şi în ceea ce priveşte cinetica generală a procesului părerile sînt contradictorii. După Adams [6], microstructura rezultată în procesul de polimerizare este independentă de concentraţia catalizatorului. Dimpotrivă, Mayor [7] menţionează că, spre deosebire de α-olefine, microstructura polidienelor depinde de concentraţia catalizatorului.

În ceea ce priveşte raportul Al/Ti, autorii mai sus menţionaţi sînt de acord că valoarea acestuia influenţează microstructura, restrîngîndu-l la un interval în care procentul de cis 1—4 se apropie de valoarea 92-98%. Analizîndu-se influenţa domeniului de temperaturi de lucru se consideră că procentul de structură cis 1—4 nu este afectat de aceasta chiar dacă se lucrează în limite largi [6, 7].

Din articolul lui Adams reiese că procentul de polimer cis creşte pe măsura scăderii concentraţiei de monomer. Aceiaşi autori [6, 9] arată că masa moleculară este dependentă de temperatură. După Adams, se obţin polimeri cu masă moleculară mai mare cînd se lucrează la temperaturi mai scăzute.

După Adams şi Stearns, viscozitatea inerentă este favorizată de micşorarea concentraţiei monomerului. În acelaşi sens influenţează şi creşterea raportului Al/Ti, în anumite condiţii de lucru. Aceiaşi autori afirmă că masa moleculară este practic independentă de concentraţia de catalizatori. În sprijinul celor afirmate, se indică o tabelă din care prezentăm spre comparare numai concentraţia de catalizatori, raportul Al/Ti şi viscozitatea inerentă.

Tabela 1

Raport Al/Ti	Catalizator p.h.m.	Viscozitate inerentă
0,8	7,67	1,9
0,9	8,10	2
1	6,41	2,4
1	2,74	2,4
1,05	5,21	2,6
1,11	4,06	3,0
1,2	5,34	2,1

După Adams şi Stearns, conversia creşte cu temperatura şi depinde de raportul Al/Ti, atingînd valori maxime într-un anumit interval, după care are loc o scădere a acesteia.

În ceea ce priveşte viteza de reacţie, Bresler şi colaboratorii [15] prezintă rezultatele experimentale într-o diagramă (fig. 1) care indică creşterea conversiei, funcţie de rapoartele Al Ti. În cazul optim, valoarea de 20% a conversiei se obţine după 1 oră, după care aceasta creşte în continuare foarte lent.

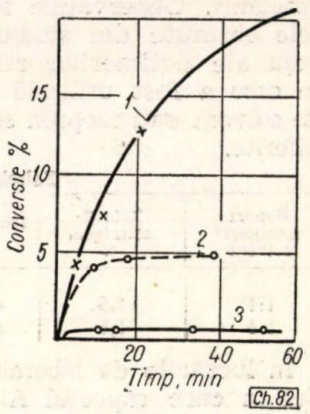


Fig. 1. Curbele cinetice de polimerizare a izoprenului la 30°C :
1— Al(izo–C_4H_9)$_3$; $TiCl_4$ = 1 : 1;
2 — Al(izo–C_4H_9)$_3$ + 0,5 Al(izo–C_4H_9)$_3$(cu monomerul) ;
3 — Al(izo–C_4H_9)$_3$: $TiCl_4$=1,5 : 1.

Studiul realizat de C. F. Gibs, S. E. Horne, J. H. Macey şi H. Tucker [9] prezintă aceeaşi dependenţă pentru alte valori (fig. 2).

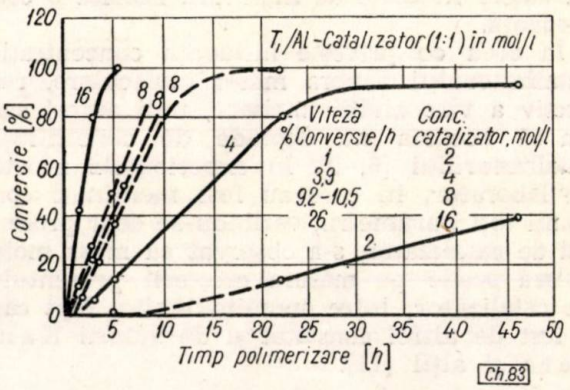


Fig. 2. Viteza de polimerizare a izoprenului în heptan, funcţie de concentraţia catalizatorului, la 20° C.

În problema mecanismului de reacţie, ghidîndu-se după faptul că greutatea moleculară este independentă de concentraţia catalizatorului, Adams şi Stearns consideră aceasta ca o indicaţie asupra unei catalize heterogene. După Natta şi colaboratorii [2, 8] polimerizarea stereospecifică a izoprenului este o polimerizare de tip anionic coordinativ.

Lucrările experimentale efectuate de noi au avut drept scop obţinerea unui cauciuc poliizoprenic 1—4 cis.

Experienţele au fost efectuate într-o instalaţie semimetalică, reacţia fiind condusă în prezenţă de inert. Izoprenul a avut puritatea de 99,99%. Reactanţii au fost purificaţi pentru

îndepărtarea impurităţilor, întrucît s-a observat că procentul de polimer cis 1—4 scade pe măsura creşterii procentului de impurităţi în reactanţi. Observaţiile se bazează pe rezultatele obţinute din studiul spectrelor în infraroşu ale polimerilor rezultaţi din experienţe în care a fost utilizată o fracţiune mai largă de solvent sau izopren stocat perioade de timp diferite.

Tabela 2

Raport monomer/ solvent	Trietil-aliminiu, %	Temperatură, °C	Raport Al/Ti	[η]
1:4	1,5	40—45	1	4
1:4	1,5	40—45	1,2	5

În lucrările de laborator a fost urmărit modul în care raportul Al/Ti influenţează masa moleculară. Dacă toţi parametrii sînt menţinuţi constanţi şi raportul trietilaluminiu : tetraclorură de titan variază, se observă că masa moleculară creşte odată cu creşterea raportului. Din tabela 2 se vede că nu a fost epuizat întreg domeniul de valori ale raportului Al/Ti indicat în literatură şi cuprins între 0,8—1,4 (considerat ca zonă în care din polimerizare este posibilă obţinerea polimerului cis 1—4 de diverse mase moleculare). A fost urmărită numai influenţa variaţiei acestui raport asupra masei moleculare. Din comparaţia rezultatelor preliminare obţinute experimental cu datele indicate de literatură rezultă o concordanţă.

În ceea ce priveşte influenţa concentraţiei catalizatorului asupra masei moleculare, respectiv a viscozităţii intrisece, unii autori susţin că aceasta nu depinde de concentraţia catalizatorului [6, 9]. În experienţele noastre de laborator, în care au fost menţinuţi constanţi toţi parametrii, variindu-se doar procentul de catalizator, s-a observat că masa moleculară scade pe măsura creşterii procentului de catalizator, între anumite limite, fapt care a fost de altfel constatat şi de autorii Kambara şi alţii [11].

Tabela 3

VARIAŢIA MASEI MOLECULARE (VISCOZITATEA INTRINSECĂ) FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA CATALIZATORULUI

Raport monomer/ solvent	Raport Al/Ti	Temperatură, °C	Trietil-aluminiu, %	[η]
1:4	1,2	40—45	1,2	5
1:4	1,2	40—45	1,5	4,2
1:4	1,2	40—45	2,5	3,2

Acest fapt experimental observat de noi în lucrările cu trietilaluminiu şi tetraclorură de titan nu este semnalat de autorii care au lucrat cu triizobutilaluminiu şi tetraclorură de titan.

Urmărindu-se evoluţia vitezelor de reacţie s-a constatat că acestea nu au crescut simţitor odată cu creşterea cantităţii de complex catalitic, respectiv cu concentraţia de trietilaluminiu. Datele de literatură prezentate în această privinţă n-au fost confirmate de rezultatele experimentale obţinute de noi.

În ceea ce priveşte viteza de reacţie noi am obţinut valori deosebit de interesante faţă de procentul minim de catalizator folosit, în comparaţie cu ceea ce se găseşte publicat în această direcţie [9, 15] (fig. 1 şi 2).

De asemenea, s-a mai constatat că masa moleculară este influenţată şi de alţi factori : concentraţia de monomer, temperatura etc. Rezultatele obţinute vor fi prezentate ulterior.

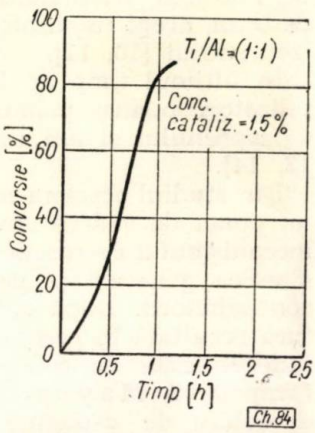


Fig. 3. Dependenţa de timp a conversiei la polimerizarea izoprenului cu tretilaluminiu şi tetraclorură de titan.

Materialul experimental obţinut de noi asupra polimerizării stereospecifice a izoprenului cu catalizatori pe bază de tietilaluminiu şi tetraclorură de titan permite elaborarea următoarelor concluzii cu privire la factorii care influenţează modul de desfăşurare a reacţiei :

1. Creşterea temperaturii în unitatea de timp pe întreg parcursul procesului de polimerizare se menţine practic constantă, ceea ce conduce la concluzia că viteza este constantă.

2. Procesul se desfăşoară în absenţa unei perioade de inducţie.

3. Masa moleculară scade pe măsura creşterii concentraţiei catalizatorilor.

4. Scăderea masei moleculare odată cu creşterea concentraţiei de catalizator demonstrează că dezactivarea complexului polimer poate avea loc pe seama ciocnirii cu excesul de catalizator, creîndu-se astfel centri de polimerizare care dezvoltă noi catene complexe polimere.

5. Discordanţele de natură cinetică care apar la polimerizarea izoprenului cu catalizatori pe bază de trietilaluminiu şi tetraclorură de titan, respectiv triizobutilaluminiu şi tetraclorură de titan, nu pot fi atribuite numai activităţii deosebite a celor doi alchili de aluminiu ci şi faptului că în mecanismul propriu zis poate interveni însăşi natura radicalului organic.

BIBLIOGRAFIE

1. Uelzmann H., J. Polymer. Sci. XXXII, nr. 125, p. 457—476 (1958).
2. Natta G., La Chimica e l'Industria 9, p. 751 (1956).
3. Stearns R. S., Forman L. E., J. Polymer. Sci. 51, p. 381—397 (1959).

4. Korotkov A. A., Cesnokova N. N., Truhmanova L. B., Visokomolekuliarnie soedinenia, vol. 1, nr. 1, p. 46—57 (1959).
5. Solomon O., Fieroiu V., Vasilescu P., Glinetchi P., Turcu L., Buşilé L., Ivaşcu C., Polimerizarea stereospecifică a izoprenului cu compuşi organolitici (sub tipar).
6. Adams H. O., Stearns R. S., Smith W. A., Binder J., Ind. and Eng. Chem. 50, nr. 10, p. 1507—1510 (1958).
7. Mayor R. H., Saltman R. S., Pierson R. M., Petroleum Refiner 37, nr. 11, p. 208—213 (1958).
8. Natta G., Angew. Chem. 68, nr. 12, p. 393—403 (1956).
9. Gibbs G. F., Horn S. E., Nacey J. H., Tuker H., Kautschuk und Gummi 13, nr. 10, p. 336 (1960).
10. Boldireva J. J., Dolgoplosk V. A., Him. Nauka i. prom. 2/3, p. 391 (1957).
11. Kambara S., Yamazakį N., Suminoe T., Bul. Tokyo Inst. of Technology, seris B, 3, p. 47 (1960).
12. Kropaceva E. N., Dolgoplosk V. A., J. Obscei Himii 29, nr. 6, p. 1853—1856 (1959).
13. Tiniakova E. I., Dolgoplosk V. A., Doklad Akad. Nauk SSSR, t. 129, nr. 5, p. 1068 (1959).
14. Vang Fo. Schung, Dolgoplosk V. A., Visokomolekuliarnie soedinenia, nr. 4, p. 541—545 (1960).
15. Bresler S., Moseviţki M. I., Podubnîi G., Simp. int. de chimie macromoleculară, Moscova 1960.
16. Bresler S., Moseviţki M. I., Podubnîi I., Cesnokova V. N., Jurn. Techn. Fiz. nr. 28, p. 2487 (1958).

SINTEZA POLIVINILALCOOLULUI

NOTA II. POLIMERIZAREA VINILACETATULUI ÎN SOLUŢIE DE METANOL

L. Alexandru, M. Opriş

Ca procedeu industrial de polimerizare a vinilacetatului în vederea sintezei polivinilalcoolului s-a impus în ultimul timp polimerizarea în soluţie de metanol, avînd în vedere că reacţia de alcooliză a polivinilacetatului la polivinilalcool are loc tot în mediu de metanol.

Polimerizarea vinilacetatului în soluţie de metanol în cazul transformării ulterioare a acestuia în polivinilalcool prezintă, faţă de celelalte procedee de polimerizare a vinilacetatului, avantaje importante, dintre care :

— Se elimină din circuitul tehnologic de polimerizare a vinilacetatului operaţiile de separare a polivinilacetatului (filtrare, spălare, uscare).

— Se elimină necesitatea preparării soluţiilor de polivinilacetat în metanol, în vederea trecerii lor la alcooliză, ele rezultînd direct din reacţia de polimerizare. Se micşorează deci numărul fazelor, se reduce durata circuitului tehnologic şi, implicit, se reduc investiţiile.

Dezavantajele sînt mai curînd legate de dificultăţile importante care trebuie înlăturate la stabilirea tehnologiei de polimerizare a vinilacetatului prin acest procedeu, avînd în vedere prezenţa metanolului în mediul de reacţie.

Importanţa realizării producţiei industriale de polivinilalcool pentru fibre sintetice, pelicule, emulsii, suspensii etc., impune cercetarea polimerizării vinilacetatului în soluţie de metanol.

O parte din rezultatele obţinute în studiul cinetic al polimerizării vinilacetatului în soluţie de metanol au fost publicate în prima comunicare din această serie [1].

Reacţia de polimerizare s-a dovedit a fi de ordinul II ; constanta vitezei de reacţie K a fost calculată prin ecuaţia :

$$K = \frac{x}{Ao(Ao-X)} \cdot \frac{1}{t}$$

în care :

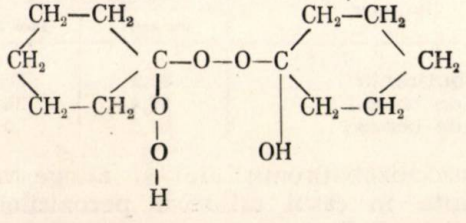
K este constanta vitezei de polimerizare ;
t — timpul de reacţie, min ;
x — cantitatea de vinilacetat intrată în reacţie, moli/l ;
Ao — cantitatea iniţială de vinilacetat, moli/l.

În tabela 1 sînt indicate constantele vitezei de reacţie K calculate pe baza datelor experimentale obţinute, în funcţie de iniţiatorii reacţiei de polimerizare utilizaţi.

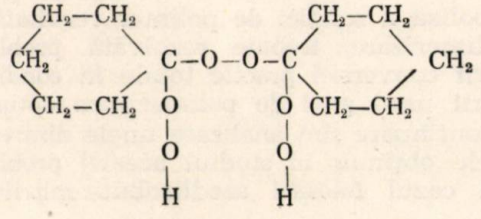
Tabela 1

Iniţiatori	K
Azodiizobutironitril	$6{,}25 \cdot 10^{-6}$
Peroxid de benzoil	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$
Peroxid de lauroil	$4{,}88 \cdot 10^{-6}$
Ciclonox	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$

Ciclonoxul este denumirea uzuală a unui iniţiator de polimerizare compus din :
1-hidroxi-1-hidroperoxidiciclohexil peroxid :



şi 1,1′-hidroperoxidiciclohexil peroxid :



Cel mai activ iniţiator al reacţiei de polimerizare a vinilacetatului în soluţie de metanol s-a dovedit a fi azodiizobutironitrilul. Constante ale vitezei de reacţie de polimerizare de acelaşi ordin de mărime, dar mai mici, au fost obţinute şi pentru peroxizii de lauroil şi benzoil. Acţiunea de iniţiator a ciclonoxului în această reacţie este foarte moderată.

A fost studiată variaţia gradului de polimerizare în funcţie de concentraţia iniţiatorului, pentru diferite tipuri de iniţiatori. Din fig. 1 se constată că polimerul obţinut prin iniţiere cu peroxid de lauroil are gradul de polimerizare cel mai ridicat. În cazul acestui iniţiator, cît şi al peroxidului de benzoil şi al azodiizobutironitrilului, variaţia gradului de polimerizare cu concentraţia iniţiatorului este minimă. Rezultă deci că în timp ce azodiizobutironitrilul favorizează o viteză de reacţie mai mare, peroxidul de lauroil avantajează gradul de polimerizare.

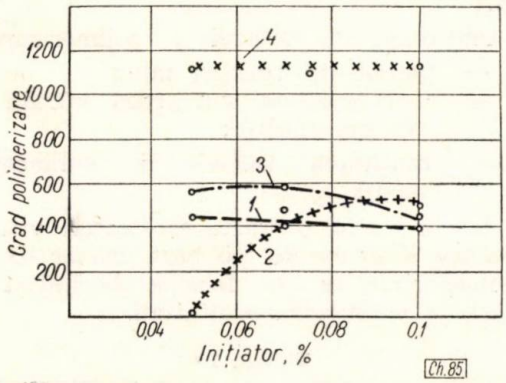


Fig. 1. Variaţia gradului de polimerizare, funcţie de concentraţia iniţiatorului, %.

În tabela 2 sînt menţionate datele rezultate în studiul acţiunii de inhibare asupra oxigenului reacţiei de polimerizare, în funcţie de iniţiatorul utilizat. Se observă că acţiunea de inhibare a oxigenului este minimă în cazul utilizării azodiizobutironitrilului şi atinge valori importante în cazul utilizării peroxizilor de lauroil şi benzoil.

Tabela 2

Iniţiator	Grad de avansare a reacţiei în % molare după 3 ore	
	cu azot	fără azot
Azodiizobutironitril	81,2	76,2
Peroxid de lauroil	57,4	24,5
Peroxid de benzoil	62,5	0

Avînd în vedere necesitatea utilizării direct la alcooliză a soluţiei de polimer rezultată de la polimerizare, trebuie rezolvată problema atingerii conversiei practic totale în condiţiile obţinerii unui grad de polimerizare optim.

În continuare sînt analizate unele dintre rezultatele obţinute în studiul acestei probleme pentru cazul folosirii azodiizobutironitrilului, care s-a dovedit a fi cel mai activ iniţiator al reacţiei de polimerizare a vinilacetatului în soluţie de metanol. În acest sens a fost studiată variaţia conversiei şi gradului de polimerizare, în funcţie de raportul molar vinilacetat/solvent.

Din diagramele 2 şi 3 rezultă că raportul molar vinilacetat/solvent influenţează în mod direct, atît conversia cît şi gradul de polimerizare a polivinilacetatului obţinut. Odată cu creşterea concentraţiei solventului în sistemul de polimerizare, atît conversia cît şi greutatea moleculară scad.

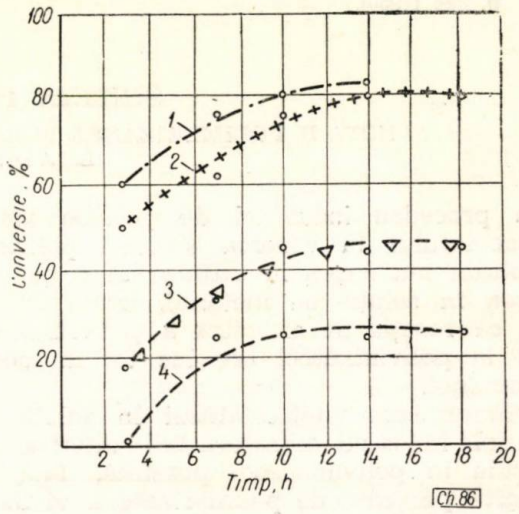


Fig. 2. Variaţia conversiei, funcţie de raportul molar vinilacetat/solvent, în prezenţă de 0,1% azodiizobutironitril.

Este evident că aceste fenomene sînt consecinţe ale interdependenţei vitezei reacţiei de transfer şi concentraţiei solventului (care este unul dintre iniţiatorii reacţiei de transfer în lanţ).

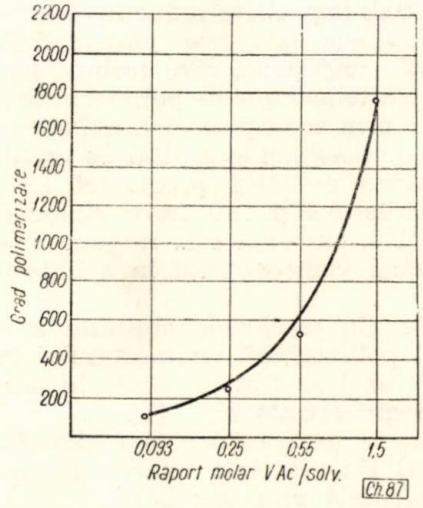


Fig. 3. Variaţia gradului de polimerizare, funcţie de raportul molar vinilacetat/solvent, în prezenţă de 0,1% azodiizobutironitril.

Pentru a evidenţia acest fenomen, constanta reacţiei de transfer în lanţ în funcţie de variaţia raportului molar vinilacetat/solvent a fost calculată prin :

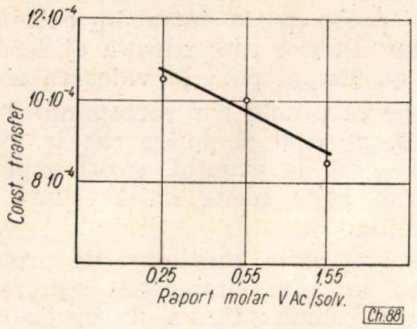


Fig. 4. Variaţia constantei de transfer, funcţie de raportul molar vinilacetat/solvent.

$$\frac{1}{\overline{DP}} = C\frac{[S]}{[M]} + \frac{1}{\overline{DP}^{\circ}},$$

în care :

$\overline{DP}$ reprezintă gradul de polimerizare mediu în soluţie ;

$\overline{DP}^{\circ}$ — gradul de polimerizare mediu în absenţa solventului ;

$[S]$ — concentraţia solventului, moli/l ;

$[M]$ — concentraţia monomerului, moli/l ;

C — constanta de transfer.

Tabela 2

Vinil-acetat/ solvent	$\overline{DP}$	$\frac{1}{\overline{DP}}$	$[S]$	$[M]$	$\overline{DP}^{\circ}$	$\frac{[S]}{[M]}$	$\frac{1}{\overline{DP}^{\circ}}$	C
1,5	1 725	0,00057	4,93	7,3	0,675	2 200	0,00045	$9,10^{-4}$ 10.10^{-4}
0,55	520	0,0019	9,85	5,45	1,8	2 200	0,00045	
0,25	237	0,0042	14,8	3,64	4,06	2 200	0,00045	$10,5.10^{-4}$

Din datele cuprinse în tabela 3 şi fig. 4 reiese că constanta reacţiei de transfer este aproximativ direct proporţională cu concentraţia solventului în sistemul de reacţie.

Aceste lucrări fiind continuate în scopul aplicării practice, au fost precizate condiţiile tehnologice pentru cazul realizării reacţiei în instalaţie metalică ; prin polimerizarea în soluţie de metanol a fost obţinut polivinilacetat cu grad de polimerizare de peste 3 000 şi la o conversie de aproximativ 95% (fig. 5). Treburie menţionată influenţa deosebită pe care o exercită puritatea înaintată a monomerului.

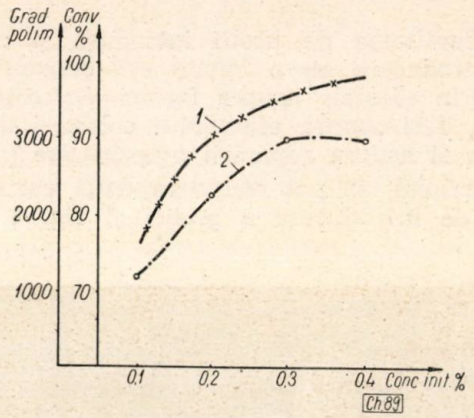


Fig. 5. Variaţia gradului de polimerizare şi a conversiei, funcţie de concentraţia iniţiatorului, în instalaţia metalică.

Din polivinilacetatul obţinut a fost sintetizat polivinilalcool cu grad de polimerizare peste 2 000, utilizabil în numeroase domenii specifice, inclusiv pentru fibre sintetice.

A fost apoi studiată polimerizarea acetatului de vinil în aceleaşi condiţii în sistem continuu.

Schema instalaţiei de polimerizare a acetatului de vinil în soluţie de metanol şi sistem continuu este reprezentată în fig. 6.

Reactanţii introduşi în instalaţie din vasul de alimentare *1* parcurg în sistem continuu reactoarele de polimerizare *2*, *3* şi *4*, dispuse în cascadă.

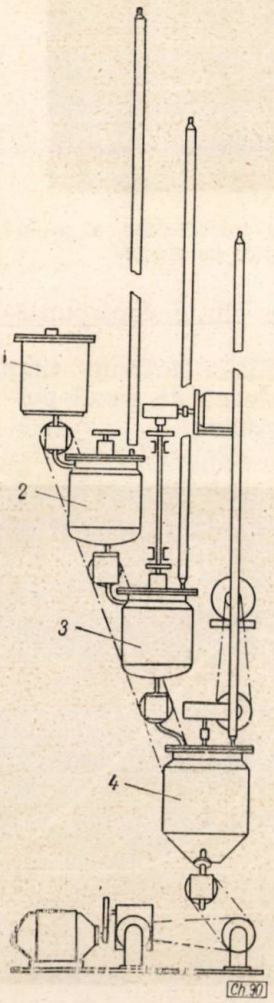


Fig. 6. Instalaţia de polimerizare a acetatului de vinil în soluţie de metanol în sistem continuu.

BIBLIOGRAFIE

Alexandru L, Opriş M., Vîsokomolekuliarnîie soedinenia, 1961, nr. 2, p. 306.

Lefordiva 1672 V 3/62

CROMATOGRAFIE EXPERIMENTALĂ DE GAZE

IV. INTRODUCEREA PROBEI ÎN INSTALAȚIA DE CROMATOGRAFIE DE GAZE

D. Săndulescu

1. Cantitatea de probă introdusă și modul de introducere au o importanță deosebită în c.g. prin efectele asupra formei vîrfurilor de eluție, deci asupra eficacității coloanei de separare și asupra separării propriu-zise (v. II).

Principial, se pot considera două cazuri limită de introducere a probei și fig. 1 ilustrează forma vîrfurilor de eluție corespunzătoare :

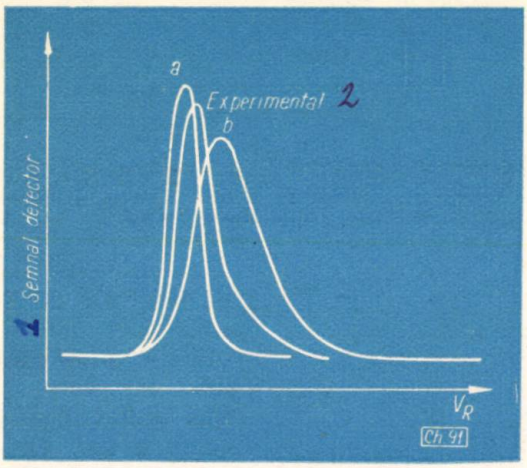


Fig. 1. Influența modului de introducere a probei asupra formei vîrfurilor de eluție.

a) proba intră în instalație într-un timp scurt și este împinsă în coloană de gazul purtător fără diluare, ca un piston ;

b) al doilea caz corespunde la amestecarea treptată a probei cu gazul purtător în camera de introducere a probei, astfel că numai la început proba poate intra în coloană nediluată, dar ulterior concentrația ei scade exponențial cu timpul pînă la valoarea zero.

Desigur că primul caz corespunde la vîrfuri simetrice, pe cînd al doilea caz la vîrfuri de eluție cu cozi. În general, cazul experimental este situat între aceste două cazuri extreme posibile (fig. 1).

Pe de altă parte, cantitatea de probă introdusă are un efect important asupra formei vîrfului de eluție : figura 2 reprezintă schematic poziția și forma vîrfurilor de eluție corespunzătoare unor cantități diferite de probă în două cazuri observate experimental.

Se observă că o eficacitate optimă a coloanei se obține la introducerea unor cantități foarte mici de probă. Figura 2 explică în același timp utilizarea mărimii h_0 (*h* la o probă nulă) care reprezintă valoarea înălțimii echivalente unui taler teoretic (v. II) extrapolată la o cantitate zero de probă.

De altfel, la cantități foarte mici de probă introdusă, soluția formată cu faza staționară este apropiată de comportarea ideală și vîrful cromatografic este simetric ; în general, pentru anumite condiții de funcționare ale coloanei (temperatură, presiune) asimetria vîrfurilor obținute în c.g.l. poate fi redusă considerabil prin reducerea cantității de probă introdusă (dispar cozile).

Cantitatea de probă introdusă trebuie să fie corespunzătoare volumului primului taler al coloanei ; o cantitate mai mare introdusă arată

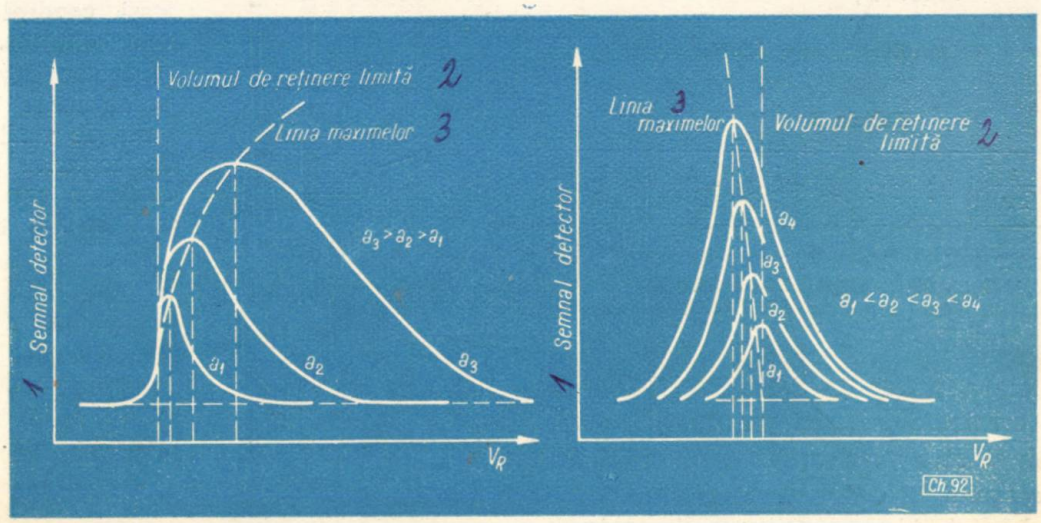


Fig. 2. Influența cantității de probă introduse asupra vîrfurilor de eluție.

că proba se repartizează în mai multe talere și vîrful de eluție este rezultanta a mai multor curbe de eluție teoretice independente, cores-

punzătoare acestor talere succesive, ceea ce explică lărgirea şi asimetria vîrfurilor. Lăţimea vîrfului de eluţie la jumătatea înălţimii lui rămîne neschimbată în cazul introducerii unor cantităţi mici de probă, după modul de introducere în domeniul :

$$\frac{1}{100}\frac{V_R}{\sqrt{N}} \cdots \frac{1}{2}\frac{V_R}{\sqrt{N}}$$

Trebuie să se remarce că şi durata de introducere a probei trebuie să fie cît mai mică şi deci volumul camerei de vaporizare şi spaţiul mort, pînă la intrarea în coloană, trebuie să fie cît mai reduse. Fig. 3 reprezintă influenţa volumului camerei de introducere a probei (de vaporizare) asupra formei vîrfurilor de eluţie.

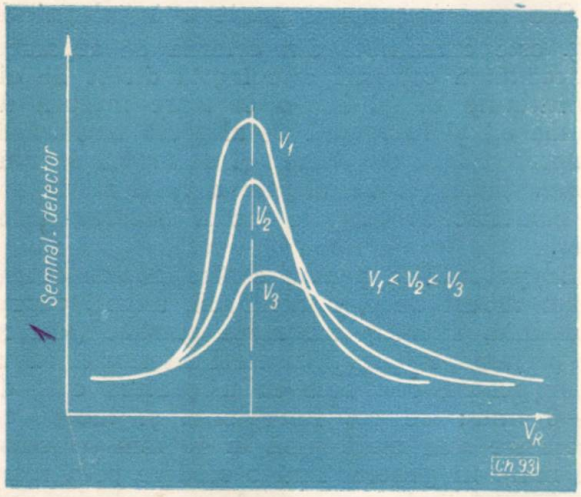


Fig. 3. Influenţa duratei de introducere a probei (camere de vaporizare cu volume diferite V_1, V_2, V_3, cantitate identică de probă).

După unele indicaţii experimentale, eficacitatea coloanei este maximă (h are un minim ascuţit) pentru o anumită cantitate de probă de lichid între 5—20 µl (pentru coloane cu umplutură şi cu un diametru interior în domeniul 4—8 mm).

2. Probele de gaz pot fi introduse printr-o pipetă cu braţe paralele sau cu ajutorul unui robinet cu mai multe căi. Pipeta cu braţe paralele schematizată în fig. 4 are o funcţionare uşor de înţeles ; în unele cazuri poate fi prevăzută cu un manometru care permite măsurarea precisă a cantităţii de gaz închise. Pipeta poate fi completată cu un dispozitiv care să permită obţinerea unui amestec de

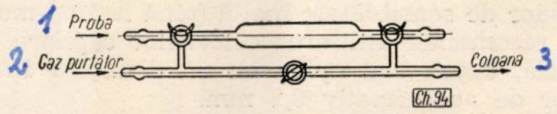


Fig. 4. Pipetă cu braţe paralele pentru introducerea probelor de gaz.

gaze cu o compoziţie cunoscută : prin cîteva derivaţii se pot introduce succesiv diferite gaze pure, iar compoziţia amestecului de gaze este determinată prin măsurătorile de presiune. Vidul din pipeta şi tuburile de legătură este realizat cu un agregat de vid înaintat cu pompă de difuziune (fig. 5).

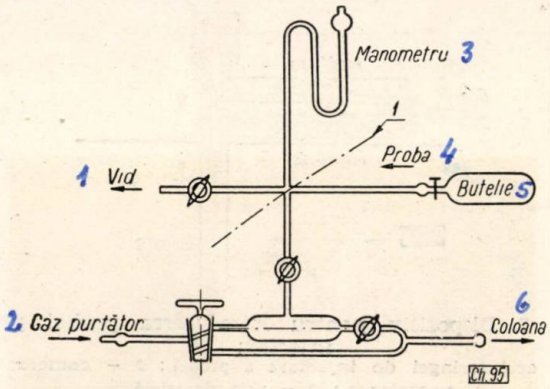


Fig. 5. Pipetă cu braţe paralele şi manometru pentru introducerea unor cantităţi măsurate de gaze :
1 – tub cu derivaţii pentru introducerea unor probe de gaze pure diferite.

Robinetul cu mai multe canale de gaze este construit din alamă şi permite printr-o singură rotire introducerea probei de gaz în coloană sau în pipetă calibrată fără o oprire a gazului purtător. Fig. 6 arată funcţionarea acestui robinet în cele două poziţii posibile.

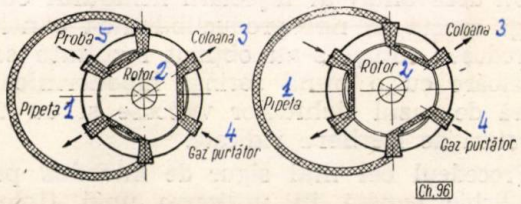


Fig. 6. Funcţionarea robinetului pentru introducerea probei de gaz :
poziţia *I* : încărcarea pipetei cu proba de gaz ; gazul purtător intră direct în coloană.
poziţia *II* : gazul purtător trece în coloană prin pipeta cu probă de gaz.

Dacă nu este necesară introducerea unei cantităţi precis măsurate de gaz se poate folosi o seringă bună medicinală (1—5 ml) cu care se injectează proba de gaz în aparat printr-un dop de cauciuc : bineînţeles că alegerea unsoarei pentru pistonul seringei trebuie făcută cu grijă pentru a evita o solubilitate selectivă a gazelor din probă.

În mod obişnuit se introduc 0,1—1 ml gaz (în condiţii normale), dar pentru decelarea impurităţilor se pot introduce volume şi mai mari.

3. Introducerea probelor de lichid ridică dificultăţi mai mari. Soluţia cea mai practică este constituită de microseringele care pot introduce 250—10 µl. Introducerea probei de

lichid se face prin injectarea printr-un dop de cauciuc (dopul de la sticluţele de penicilină rezistă la ~ 50 injectări) în curentul de gaz purtător (fig. 7).

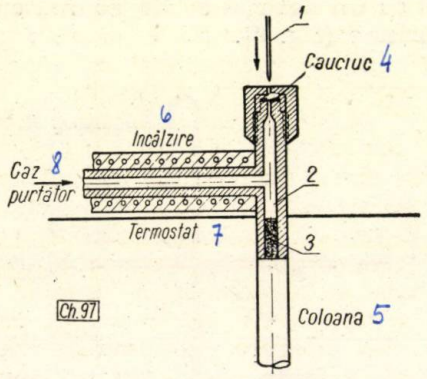


Fig. 7. Dispozitiv pentru introducerea probei prin injecţie :
1 – acul seringei de injectare a probei ; 2 – camera de vaporizare ; 3 – vata de sticlă.

Pentru o vaporizare rapidă este necesară o încălzire prealabilă a gazului purtător cu cel puţin 50°C peste temperatura de fierbere a componentului cel mai greu volatil din probă ; încălzirea este independentă de temperatura coloanei de separare.

În cazul cînd lichidul este vîscos proba poate fi dizolvată într-un lichid volatil şi fluid care nu împiedică bineînţeles analiza.

Un dezavantaj al injectării lichidului cu seringa constă în nereproductibilitatea cantităţii introduse : totuşi s-au obţinut rezultate satisfăcătoare cu o bună seringă hipodermică, în afară de cazul lichidelor vîscoase şi cu temperaturi de fierbere ridicate.

Procedeul cel mai sigur de introdus proba de lichid constă în utilizarea unei fiole cu probe cîntărite, care se sparge în camera de vaporizare în curentul de gaz purtător cu un piston etanş.

4. În cele ce urmează se vor da cîteva indicaţii suplimentare asupra introducerii probelor de gaze şi lichide în instalaţia de c.g.

În cazul cînd se urmăreşte decelarea impurităţilor (pînă la p.p.m.) proba de gaz în volume mari se trece prin trape de condensare în aer lichid sau pe coloane de preseparare şi concentrare (cu cărbune activ, de ex.) care opresc impurităţile căutate ; prin încălzirea trapei sau a coloanei cu cărbune activ, impurităţile se desorb şi intră în coloana cromatografică.

Pentru îndepărtarea gazelor acide, de exemplu acidul clorhidric, se poate utiliza o coloană de mică lungime cu hidrogen carbonat de sodiu : în locul gazului acid din probă se măsoară astfel bioxidul de carbon produs.

Apa poate fi reţinută pe o coloană de uscare cu umplutură inertă îmbibată cu glicerină. Pentru o uscare a probei de hidrocarburi gazoase este recomandabilă utilizarea hidrurii de calciu care este fără influenţă asupra hidrocarburilor alchenice (spre deosebire de alţi agenţi de uscare). Bineînţeles în acest caz se va lucra cu hidrogen ca gaz purtător.

Pentru introducerea cantităţilor foarte mici de probe lichide ($\frac{1}{10} - \frac{1}{100}$ µl) se poate utiliza unul din sistemele indicate mai sus, dar prevăzute cu o derivaţie corespunzătoare care lasă în coloană numai această fracţiune din proba totală introdusă ; aceste cantităţi mici de probă sînt impuse de folosirea coloanelor capilare.

Forma şi dimensiunile coloanei cromatografice

Cea mai importantă parte a instalaţiei de c.g. este constituită din coloana de separare. Eficacitatea coloanei este legată direct de dimensiunile ei (şi într-o oarecare măsură de forma ei) şi în special de alegerea umpluturii (suport şi fază staţionară) şi de modul de umplere. Criteriile de alegere a fazei staţionare şi modurile de umplere vor fi discutate ulterior.

Se pot utiliza pentru confecţionarea coloanelor tuburi de oţel inoxidabil, alamă, cupru, aluminiu, sticlă şi materiale plastice (clorură de polivinil, nylon). Diametrul interior al tuburilor pentru coloanele cu umplutură este de 4—8 mm ; se pot întrebuinţa şi tuburi cu diametre mai mari, pînă la 40 mm (şi chiar 70 mm), în general fără o scădere prea mare a eficacităţii de separare, în scopuri preparative sau de izolare a unor fracţiuni necunoscute.

Pentru o mărire a diametrului de 7 ori, eficacitatea coloanei se poate menţine la o aceeaşi valoare prin mărirea lungimii cu 50%. Cantitatea de probă introdusă este proporţională cu secţiunea coloanei de separare.

Pentru o ameliorare a eficacităţii se poate utiliza o coloană formată din secţiuni de diferite diametre, din ce în ce mai mici, care au ca efect obţinerea unei viteze liniare apropiată de valoarea optimă de-a lungul întregii coloane (v. III).

În ultimul timp, odată cu inventarea detectorilor de sensibilitate înaltă (pînă la 10^{-9} moli) se recomandă utilizarea coloanelor capilare de sticlă, cupru sau nylon cu un diametru interior de aproximativ 0,2 mm.

Lungimea coloanelor cromatografice cu umplutură este în general de 2—4 m ; în unele cazuri se pot întrebuinţa coloane de 15—20 m. Coloanele capilare ating chiar lungimi de 100 m. Prin creşterea lungimii, eficacitatea coloanei este mărită dar nu în acelaşi raport, din cauza regimului diferit de presiuni şi viteze din coloană.

Coloanele se pot îndoi după umplere ca o elice sau ca o spirală pentru a intra în termostat: după unele date, coloanele îndoite au o eficacitate mai mică decît coloanele drepte și din această cauză, dacă termostatul permite se vor utiliza coloane în U, W sau în fascicul. Tuburile de cupru se decălesc înainte de umplere prin încălzire în flacără la 500—600°C și răcire ulterioară.

Legăturile între secțiunile drepte se pot face prin piese obișnuite de legătură sau pot fi sudate. În cazul unor temperaturi mici de lucru se pot utiliza legături de material plastic sau suduri cu rășini sintetice corespunzătoare.

Trebuie să se remarce că în cazul unor materiale ca alama și cuprul la temperaturi ridicate se pot observa efecte catalitice sau chiar reacții chimice cu componenții probei.

Termostatarea coloanei cromatografice

1. După cum s-a arătat (v. II) temperatura este un parametru important pentru funcționarea unei coloane cromatografice.

Temperatura acționează asupra coeficienților de difuziune și de distribuție, care intră în ecuația înălțimii echivalente a talerului teoretic, și modifică interacțiunile dizolvat — fază staționară în soluția formată.

Prin ridicarea temperaturii, volumele de reținere se micșorează ca urmare a micșorării coeficienților de distribuție și în general eficacitatea coloanei este micșorată; în cîteva cazuri s-a observat o eficacitate maximă pentru un domeniu optim de temperatură a coloanei.

Fig. 8 ilustrează efectul creșterii temperaturii asupra separării și valorii volumelor de reținere.

În scopul separării, variația temperaturii într-un domeniu limitat nu atrage modificări esențiale, dar în scopul identificării și al determinării cantitative a componenților, temperatura trebuie să fie menținută constantă într-un domeniu $\pm 0{,}5...\pm 1$°C. După cum se va arăta mai departe, controlul termostatării detectorilor este cu mult mai sever în scopul determinărilor cantitative, pînă la $\pm$ 0,05...$\pm$0,1°C. Din această cauză este preferabilă termostatarea independentă pentru coloană și pentru detectori, mai ales că în unele cazuri este recomandabilă o funcționare în regimuri diferite de temperatură; coloana poate funcționa la temperaturi mai mici, ceea ce are ca efect ridicarea selectivității metodei de separare, iar detectorul funcționează la temperaturi mai ridicate, necesare menținerii în stare de gaz a componenților probei de analiză.

Trebuie să remarcăm că în cazul unei temperaturi scăzute de lucru, volumele de reținere sînt prea mari, deci durata analizei este prea mare pentru scopuri analitice. Din această cauză alegerea temperaturii de lucru se face pe ambele considerente: a duratei analizei, care nu trebuie să depășească în general 30—40 min, și a menținerii unei eficacități corespunzătoare. La alegerea temperaturii de lucru trebuie să se ia în considerare și temperatura limită de stabilitate a coloanei; în general, după cum vom arăta, numai cîteva lichide se pot întrebuința ca faze staționare la temperaturi mai ridicate de 150°C.

În unele cazuri, limita maximă a temperaturii coloanei este fixată chiar de mecanismul de separare: de exemplu, separarea

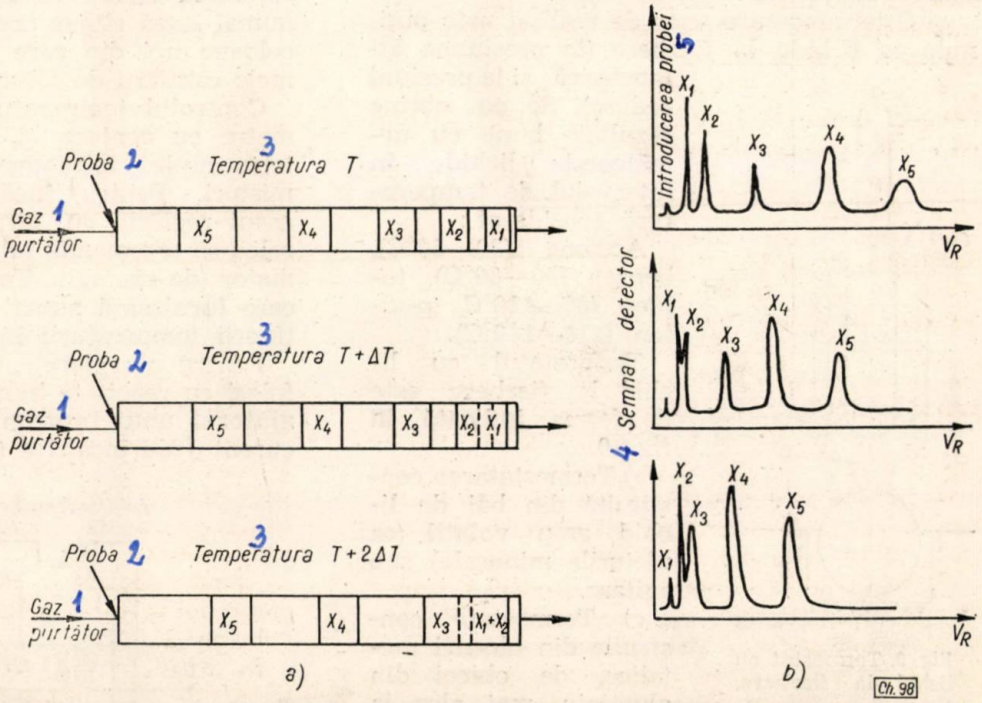


Fig. 8. Influența temperaturii coloanei de separare asupra eluării componenților probei:
a) distribuția componenților în coloana cromatografică;
b) cromatogramele obținute cu un detector diferențial.

alchenelor de alcani, prin utilizarea unei faze staționare de azotat de argint dizolvat în etilenglicol sau cianură de benzil, se bazează pe formarea complecșilor alchene — ion metalic, care însă nu se pot forma peste 40°C.

2. Trebuie să distingem trei regimuri de temperatură posibile la funcționarea unei coloane cromatografice:

a) regimul izoterm, în care temperatura este constantă în decursul analizei ;

b) regimul cu gradient mobil de temperatură (termocromatografie) în care de-a lungul coloanei cromatografice se deplasează cu o viteză anumită un cuptor care încălzeşte zone succesive de coloană la o anumită temperatură;

c) regimul programat de temperatură în care temperatura coloanei creşte liniar (sau neliniar) în timpul analizei.

Primul regim de funcţionare este recomandat la componenţi cu temperaturi de fierbere într-un domeniu limitat (diferenţă de 30—50°C), pe cînd ultimele două sînt recomandate în analizele de componenţi cu temperaturi de fierbere într-un domeniu larg, peste 100°C diferenţă.

În ultimul timp se întrebuinţează din ce în ce mai mult regimul programat liniar de temperatură.

3. Analizele cromatografice de gaze au fost făcute într-un domeniu larg de temperatură —200°C (pentru gazele nobile şi greu condensabile) pînă la +450°C pentru hidrocarburi grele şi plastifianţi.

Pentru termostatare s-au utilizat toate procedeele cunoscute :

a) O termostatare uşor de realizat este obţinută cu lichide la fierbere (la presiunea atmosferică şi la presiuni reduse). Se pot obţine rezultate bune cu următoarele lichide în intervalul de temperatură considerat :

Acetona (30—50°C), benzen (50—80°C), toluen (80—110°C, *p*-xilen (110—140°C).

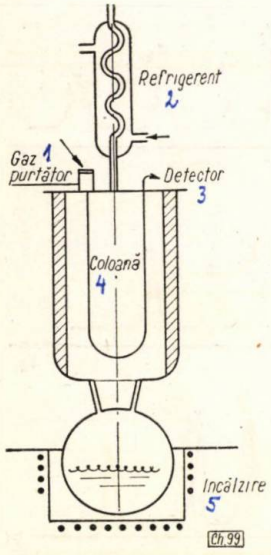


Fig. 9. Termostat cu lichid la fierbere.

Termostatul cu lichid la fierbere este de forma indicată în fig. 9.

b) Termostatarea constituită din băi de lichid greu volatil (ca uleiurile minerale) sub agitare.

c) Termostate construite din blocuri metalice, de obicei din aluminiu, mai ales la funcţionarea la temperaturi ridicate.

Procedeul *a* are dezavantajul limitării temperaturii de lucru, iar procedeele *b* şi *c* implică durate mari de funcţionare pînă la intrarea în regim, la răcire şi la schimbări de temperatură.

d. Cel mai potrivit procedeu de termostatare corespunde unui termostat cu aer cu circulaţie forţată. Acest tip de termostat atinge viteze mari, de încălzire şi răcire (20°C pe min). Termostatul este constituit dintr-un tub vertical cu pereţi dubli între care circulă aerul cu o viteză de ~ 20 ms^{-1}, datorită unui ventilator de mare viteză ; încălzirea se face cu ajutorul unei rezistenţe electrice de încălzire prin care circulă aerul (fig. 10). O izolare bună se obţine cu vată de sticlă sau foiţe cutate de aluminiu; izolarea se poate ameliora şi prin întrebuinţarea unei mantale de sticlă cu pereţi dubli între care s-a făcut vid. Cu un asemenea termostat se poate lucra pînă la 300°C, iar abaterea temperaturii de la valoarea medie în spaţiul termostatat nu depăşeşte ±1°C.

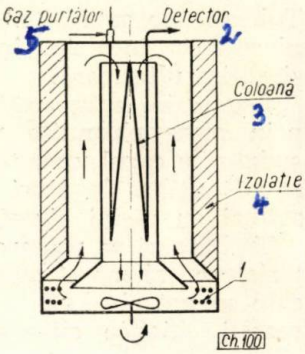


Fig. 10. Termostat cu circulaţie de aer.

Un termostat cu aer pentru coloane cromatografice se poate amenaja dintr-o etuvă, cu o încălzire electrică şi cu un ventilator. Rezistenţa de încălzire, spiralată, de 600 W/220 V, este confecţionată din nichel-crom.

Independent de sistemul de termostatare adoptat, intrarea în regim a coloanei şi deci obţinerea unor rezultate reproductibile se face numai după cîteva ore, mai ales în cazul unei coloane noi din care se îndepărtează şi ultimele cantităţi de solvent.

Controlul temperaturii se face prin termometre cu contact şi relee electromagnetice, termocuple, termometre cu rezistenţă, termistori. Pentru încălzirea termostatului în cazul reglării cu termometru cu contact şi releu se recomandă folosirea unui autotransformator (de exemplu, Termotehnica 220 V—8 A), care furnizează numai energia suficientă menţinerii temperaturii într-un interval limitat.

Pentru o reglare „tot sau zero" se poate folosi cu rezultate bune un releu electronic cu ajutorul unui tiratron care poate da direct curentul de încălzire (fig. 11).

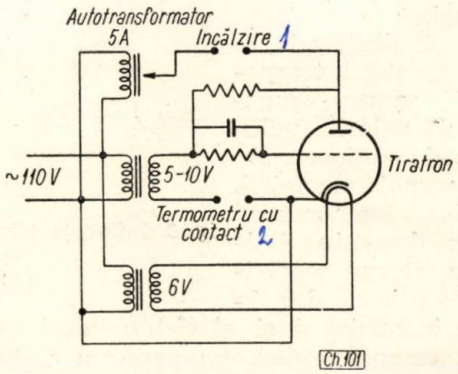


Fig. 11. Schema de principiu a unui releu electronic de încălzire cu funcţionarea „tot sau zero".

Un releu electronic proporţional este schematizat în figura 12. În acest caz elementul sensibil care poate fi un termistor sau un

termometru cu rezistenţă este montat într-o punte de curent alternativ ; dezechilibrările punţii sînt amplificate şi comandă curentul de încălzire dat direct de tiratron, proporţional

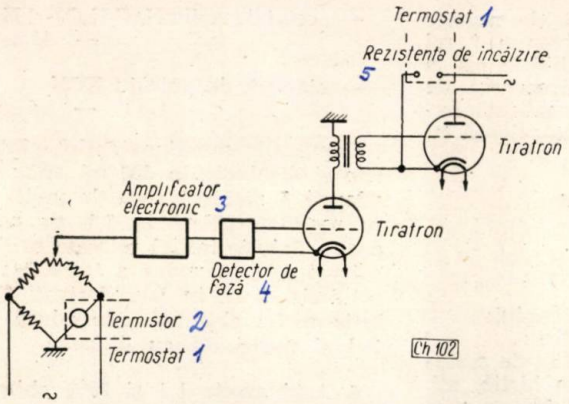


Fig. 12. Schema de principiu a unui releu electronic proporţional pentru încălzirea termostatului.

cu abaterea de la valoarea impusă a temperaturii.

Figura 13 reprezintă schematic montajul electric pentru obţinerea unei încălziri cu o variaţie liniară a temperaturii.

Elementul sensibil este un termistor sau un termometru cu rezistenţă şi este montat într-o punte Wheatstone de curent continuu (în cazul

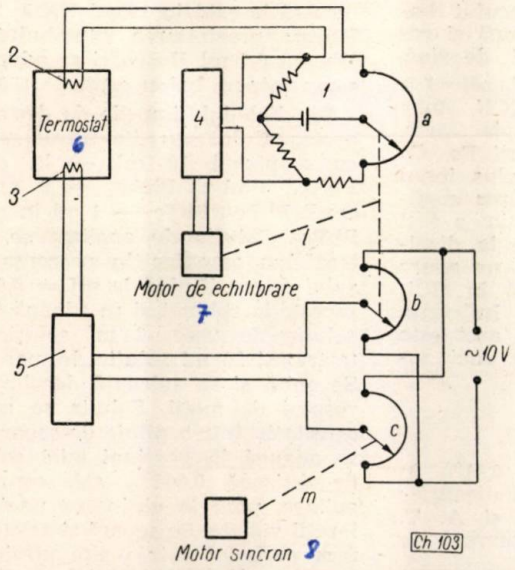


Fig. 13. Schema de principiu pentru încălzirea termostatului cu un regim programat liniar de temperatură : *a*, *b*, *c* – potenţiometre de precizie de 100 ohmi ; *l*, *m* – cuplaje mecanice ; *1* – punte Wheatstone de curent continuu ; *2* – termometru cu rezistenţă ; *3* – rezistenţa de încălzire ; *4* – amplificator electronic ; *5* – releu electronic proporţional.

schemei). Echilibrarea punţii se face automat prin potenţiometrul *a* cu un motor sincron acţionat de un amplificator. Circuitul de programare este constituit dintr-un potenţiometru *c* la care se aplică o tensiune alternativă de 10 V ; un motor sincron cu reductor de viteze modifică liniar în timp tensiunea de la 0 la 10 V.

Comparatorul este constituit dintr-un potenţiometru *b*, care urmează aceleaşi variaţii ca potenţiometrul punţii *a* prin intermediul unei cuplări mecanice. Dacă şi potenţiometrul de programare are o poziţie identică, între cursorii potenţiometrelor *b* şi *c* diferenţa de potenţial este nulă.

O diferenţă de potenţial între aceste două puncte reprezintă diferenţa de fază şi amplitudine şi în acelaşi timp această mărime este proporţională cu diferenţa între temperatura termostatului şi temperatura impusă de programator ; ea este aplicată unui releu proporţional, care reglează încălzirea termostatului în aşa fel încît să urmeze valoarea impusă de programare.

Un dispozitiv uşor de realizat cu o programare liniară a temperaturii termostatului este constituit de o baie cu lichid (sau aer) a cărui temperatură este comandată de un termometru cu contact mobil acţionat de un motor.

Un alt dispozitiv se bazează pe încălzirea directă a coloanei metalice (dar izolată la capete) de curentul obţinut în circuitul secundar al unui transformator a cărui alimentare este modificată manual sau automat cu un autotransformator.

Avantajele regimului programat de temperatură sînt ilustrate de figura 14 care reprezintă cromatogramele obţinute la temperatura constantă şi în regim liniar de creştere a temperaturii. Se observă că separarea insuficientă a fracţiunilor uşoare devine foarte bună în cazul

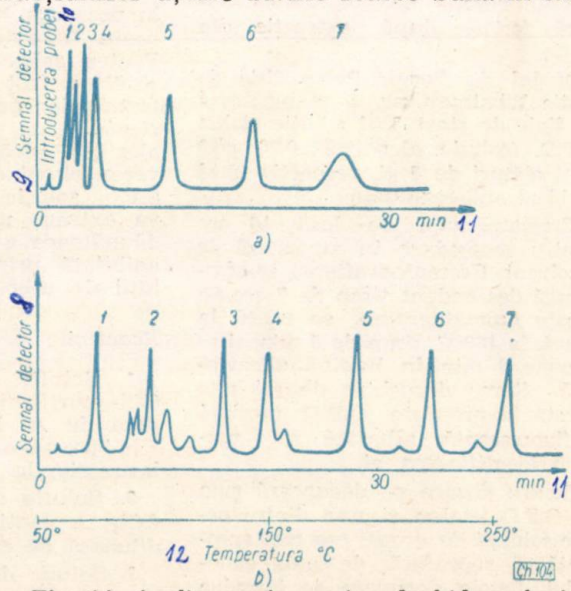
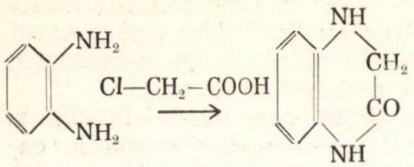


Fig. 14. Analiza unui amestec de hidrocarburi C_5 [1]—C_{14} [7], cu coloană izotermă şi cu regim programat de temperatură :
coloana : ulei de silicon pe diatomit ; *a* – temperatură constantă 168°C ; *b* – regim programat de temperatură.

unei creşteri treptate a temperaturii ; vîrfurile de eluţie devin ascuţite pentru toţi componenţii probei de analiză, iar unii componenţi acoperiţi sînt separaţi în aceste condiţii suficient de bine.

M. Sterescu V. Pelloni: **Identificarea şi dozarea *o*-fenilendiaminei din apele reziduale, la sinteza 2-sulfanilamido-chinoxalinei (sulfachinoxalinei) prin cromatografie pe hîrtie.**

Una dintre fazele intermediare la sinteza sulfachinoxalinei este hidroxi-dihidro-chinoxalina (H.D.C.), care se obţine prin condensarea *o*-fenilendiaminei (O.F.D.) cu acid monoclor-acetic :



La dozarea O.F.D. din apele reziduale, după îndepărtarea H.D.C., din cauza impurităţilor care interferează, nu mai pot fi folosite metodele chimice. A fost stabilită o metodă cromatografică pe hîrtie folosind ca dizolvant sistemul : alcool *n*-butilic—acid acetic—apă (4:1:5). O.F.D. a fost identificată în lumină ultravioletă; pentru dozare a fost folosită reacţia de culoare cu clorură ferică, după extracţie din hîrtie.

Modul de lucru. Pe o fişie de hîrtie Whatman nr. 1 se pipetează pe linie de start 5 μl soluţie etalon O.F.D. (soluţie alcoolică 0,06 g/10 ml), alături de 5 μl, respectiv 10 μl şi 15 μl apă reziduală.

Cromatograma se lasă 16 ore pentru acomodare în atmosferă de dizolvant. Cromatografierea se efectuează descendent timp de 7 ore. Se scoate cromatograma, se usucă la etuvă, la 100°C, timp de 5 min, şi se expune 3 min în lumină ultravioletă. Spre deosebire de celelalte substanţe prezente, O.F.D. prezintă o fluorescenţă albastră care permite identificarea ei.

Pentru dozare se decupează pata de O.F.D. etalon şi una dintre petele soluţiei de dozat, cea mai apropiată ca suprafaţă de pata etalonului. Petele decupate se introduc în două eprubete şi se agită timp de 3 min cu cîte 4 ml alcool de 96°; se iau cîte 2 ml din fiecare eprubetă şi se aduc în alte 2 eprubete. Se adaugă în fiecare eprubetă cîte 2 ml acid clorhidric 0,2 *n*, se agită şi se pipetează cîte 0,25 ml soluţie apoasă 3% de clorură ferică ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Se agită din nou şi după 10 min se citesc extincţiile pe filtrul spectral S_{47} (470 mμ), în cuva de 1 cm grosime, faţă de martor preparat prin amestecarea a 2 ml alcool, 2 ml acid clorhidric 0,2 *n* şi 0,25 ml reactiv. Procentul de O.F.D. (*x*) din soluţia analizată exprimat în g/100 ml se calculează cu ajutorul formulei :

$$x = \frac{E_2 \cdot 0{,}003}{E_1 \cdot a}$$

în care :

E_1 este extincţia etalonului;
E_2 — extincţia probei ;
a — volumul soluţiei de analizat, pipetat pe hîrtie, ml.

Eroarea metodei : ± 5%.

R. Socolovschi: **Determinarea colorimetrică a zincului din plumb**

După dizolvarea unei probe de plumb în acid azotic, majoritatea plumbului poate fi precipitat cu acid sulfuric. În soluţie se găsesc aproape toate impurităţile metalului. Continuînd studiul dozării mai multor elemente din soluţia astfel obţinută, a fost elaborată o nouă metodă de dozare a zincului bazată pe extracţia cu ditizonă şi colorimetrarea ditizonatului de zinc.

R. Pribil arată* că, la pH=4-5, în prezenţa $Na_2S_2O_3$ şi KCN, Zn^{2+} poate fi extras alături de Sn^{2+}. Pentru asigurarea mascării Fe, Co şi Ni a fost folosit în plus ionul tartric, iar pentru asigurarea coeficientului de repartiţie optim a fost ales pH = 5,5. Deoarece la dizolvarea plumbului în HNO_3 nu apare Sn^{2+}, soluţia de ditizonă în CCl_4 va extrage numai Zn^{2+}. Influenţa dăunătoare a oxizilor de azot este anihilată prin adăugarea unei soluţii de uree.

Reactivi

1. Soluţie de ditizonă 0,01% în CCl_4 purificată conform indicaţiilor date de A. K. Babko şi A. T. Filipenko** şi conservată la întuneric, la 5°C.

2. Soluţie de ditizonă 0,002% în CCl_4; o cantitate din soluţia *1* se diluează de cinci ori cu CCl_4.

3. Soluţie de uree 20% purificată cu ditizonă.

4. Tartat de sodiu şi potasiu 15% purificat cu ditizonă.

5. Soluţie de mascare :
— tiosulfat de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — 278 g/l ;
— acetat de sodiu $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ — 45 g/l ;
— cianură de potasiu KCN — 5 g/l.

Cantităţile menţionate sînt cîntărite şi dizolvate în 500 ml apă ; se adaugă 5 picături roşu de metil şi se reglează pH-ul la 5,5, cu acid acetic. Soluţia iniţial colorată se decolorează, ca urmare a trecerii roşului de metil în leucoderivat. Soluţia astfel obţinută este adusă la 1 l şi purificată cu ditizonă.

6. Acid azotic 1,4 şi 20% chimic pur p.a.

7. Acid sulfuric concentrat chimic pur p.a.

8. Amoniac 25% chimic pur p.a. şi 0,01 *n*.

9. Soluţie de roşu de metil 1% în alcool 90°.

Apa folosită va fi bidistilată.

Modul de lucru : 1 g material se dizolvă la cald în 10 ml HNO_3 20% Pentru precipitarea plumbului se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 şi se aduce la semn într-un balon cotat de 100 ml.

Din lichidul limpede de deasupra precipitatului sau din filtrat se iau cu o pipetă 10 ml — în cazul $PbAc_1$, $PbAc_2$, $PbAc_3$ — 5 ml în cazul $PbTc_1$, $PbTc_2$ — 1 ml în cazul $PbTc_3$. Soluţia de analizat se tratează cu amoniac în prezenţa roşului de metil pînă la pH = 5,5. Se răceşte la robinet şi se adaugă 5 ml soluţie de uree, 2 ml soluţie de tartrat şi 20 ml soluţie de mascare. Se agită şi se aşteaptă decolorarea roşului de metil. Soluţia se aduce cantitativ într-o pîlnie de separare ; se adaugă în porţiuni mici soluţia de ditizonă 0,002%, sub continuă agitare, pînă la obţinerea unei colorаţii violete. Se separă şi se culege faza organică într-o altă pîlnie de separare, în care se agită cu 30 ml NH_4OH 0,01 *n*. Se separă din nou şi se mai agită odată, cu soluţia de spălare. Ditizonatul de zinc, roz, se aduce la balon cotat de 10 ml cu CCl_4, după care se trece în cuva de 1 cm şi se citeşte extincţia la fotometrul Pulfrich, folosind filtrul verde. Interpretarea rezultatelor se face după curba etalon stabilită în condiţii practic identice.

Rezultatele obţinute prin această metodă concordă cu cele obţinute prin metoda cu oxichinoleină (STAS 1776/50) şi metoda polarografică (GOST 2076-48).

*) Komplexometrie Chemapol Czechoslovakia, 1959, p. 119.
**) Kolorimetriceskii analiz, Moscova, Gozhimizdat, 1951, p. 326.

ANALIZA HIDROCARBURILOR PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE

Nota 1. Determinarea hidrocarburilor C_1 — C_4 prin metoda cromatografiei de gaze (coloane de înaltă eficacitate prin adsorbție cu lichid de acoperire)

D. Săndulescu, O. Pete, L. Stănescu, A. Haneș, M. Enache

Institutul de cercetări chimice

În ultimii ani, cromatografia de gaze s-a impus în analiza chimică modernă ca o metodă utilă, caracterizată prin avantaje deosebite ; printre acestea, cele mai importante sînt : rapiditatea, sensibilitatea, eficacitatea separării și posibilitatea utilizării unor probe extrem de mici.

O importantă aplicație a metodei cromatografiei de gaze este la analiza hidrocarburilor ; prin eficacitatea separării de izomeri și prin rapiditate (timpul de lucru fiind de cel puțin trei ori mai scurt decît cel necesar efectuării analizei prin distilare fracționată la temperaturi scăzute), cromatografia de gaze a permis rezolvarea elegantă a analizei hidrocarburilor.

Numărul relativ mare de lucrări cunoscute în domeniul analizei hidrocarburilor ușoare C_1 — C_5 demonstrează deosebita importanță analitică a acestei probleme pentru controlul instalațiilor de cracare și fracționare și al fabricației diferitelor produse pornind de la olefinele C_2—C_5. Trebuie să remarcăm că izobutilena constituie materia primă a unor importante sinteze, printre care : alcool *t*-butilic, aldehidă izo-C_4, mercaptan, cauciuc butil, izopren, alchilări, polimeri inferiori și superiori. Studiul acestor lucrări conduce la concluzia că în analiza fracțiunii C_1—C_5 au fost folosite toate posibilitățile de lucru cunoscute în domeniul cromatografiei de gaze. Astfel, au fost utilizate metode de adsorbție izoterme (cromatografie gaz-solid), metode de repartiție (cromatografie gaz-lichid) și metoda eluării cu gradient de temperatură (termocromatografie de gaze).

Metodele bazate pe adsorbție nu permit separarea completă a izomerilor olefinelor C_4, indiferent de suporții utilizați : silicagel, alumină, silicat de magneziu [1, 2]. Recent a fost realizată o bună separare a olefinelor C_4 prin utilizarea unor coloane succesive de silicagel și alumină, la 90°C [22]. Cea mai mare parte a metodelor de repartiție nu asigură, deasemenea, separarea corespunzătoare, în special a izomerilor *n*-butenei (1) și izobutilenei sau a izomerilor C_5 de olefinele C_4 ; în cazuri izolate o astfel de separare poate fi realizată prin utilizarea de coloane lungi, de 15—22 m.

Horn, Schwenk și Hackenberg [3] recomandă ca fază staționară acetonilacetona, care nu permite separarea între *n*-pentan și trans-buten (2), *i*-butan și propilenă, chiar pe o coloană cu lungimea de 22 m ; în acest caz, izobutilena și 1-butena se separă aproape complet, la cantități mici de izobutilenă, pe cînd o coloană de repartiție cu decalină, cu lungimea de 7,5 m, nu permite separarea izobutilenei și 1-butenei.

Mc. Kenna [4] utilizează o coloană de repartiție, de 15 m, cu nitril glutaric și polipropilen carbonat, separînd corespunzător componenții C_4. Recent [22], el a indicat folosirea unei coloane de 9 m cu alumină îmbibată cu 21% polipropilen carbonat.

Coloana D Perkin Elmer, în lungime de 4—8 m, cu triizobutilenă și tetraizobutilenă, utilizată de Nodop [5] și Rio, Ripa, Tribastone [6], nu permite separarea izobutilenei de 1-butenă. Coloanele de repartiție pe bază de bis [2(2-metoxi-etoxi) etil] eter [7] nu separă 1-butena de izobutilenă ; în schimb, ele prezintă avantajul unei extraordinare rapidități de eluare. Coloanele de 10 m cu β, β'-oxidipropionitril și dinonil-ftalat [8] nu separă cei doi izomeri. Coloanele mixte, de 5 m, cu 2-2-etil-hexil-sebacat și tri-*m*-tolil fosfat saturat cu azotat de argint nu permit separarea 1-butenei de izobutilenă [6, 9], asigurînd în schimb o bună separare a pentenelor. Pe de altă parte, trebuie remarcat că utilizarea azotatului de argint împiedică folosirea hidrogenului ca gaz purtător. O bună separare a izomerilor C_4 poate fi obținută pe o coloană de 4 m cu dimetilformamidă ; pierderea treptată pe fază staționară prin antrenare cu gaz purtător micșorează eficacitatea în timp a acesteia chiar la 0°C [10]. Dimetilformamida nu permite separarea izomerilor C_5 care se suprapun olefinelor C_4. Separarea completă a izobutilenei și butenei [1] a fost realizată de Frederiks și Brooks [11] pe o coloană de 15 m cu dimetilsulfolan, la 0°C ; timpii de reținere sînt mari (o oră și jumătate) ; încercările cu alte faze staționare polare — 1,3-butilenglicol, sulfit, oxidipropionitril, dietilcianamidă — nu au dus la separare [12].

Analiza completă a fracțiunii C_5 a fost înfăptuită de Armitage [13], care a utilizat dimetil-sulfolanul și soluții saturate de azotat de argint în cianură de benzil.

Termocromatografia de gaze a fost aplicată în cazul analizei hidrocarburilor C_5, în special pentru determinarea produselor de dehidrogenare a izopentanului [14] ; coloanele de adsorbție și repartiție permit — prin eluare în regim de temperatură programat — o bună separare a pentenelor izomere, într-un timp relativ lung : aproximativ 2 h 30′ [15].

Separarea corespunzătoare a izomerilor olefinelor C_5 nu poate fi deci obținută decît prin metoda repartiției, utilizînd coloane relativ lungi, cu faze staționare speciale — nitril, polipropilen carbonat, acetonilacetonă, dimetilformamidă — și cu suporți speciali care permit îmbibarea pînă la 40%.

Temperaturile de fierbere apropiate ale izomerilor 1-butenă și izobutilenă (—6,3, respectiv — 6,9°C)

impun întrebuinţarea unei faze staţionare cu polaritate ridicată ; în scara arbitrară O = scalan — 100 = = β, β'-oxidipropionitril, polaritatea fazelor staţionare corespunzătoare separării celor doi izomeri trebuie să fie superioară valorii de 70. Din cauza coeficienţilor mici de repartiţie gaz-lichid sînt necesare cantităţi mari de fază staţionară, deci coloane de lungimi mari.

Separarea olefinelor C_4 cu coloane de adsorbţie cu lichid de acoperire.

Într-o lucrare anterioară [16] a fost demonstrat efectul chemisorbţiei olefinelor asupra caracteristicilor cromatografiei de gaze ; formarea ionului de carboniu la suprafaţa suportului silicagel, alumină şi silicagel-alumină şi stabilitatea lui în funcţie de structura olefinei poate constitui baza unor procedee de separare a izomerilor cu o înaltă eficacitate. Date numeroase obţinute în ultimul timp arată prezenţa la suprafaţa silicagelului a grupelor silanolice ; în timpul uscării — chiar la temperaturi ridicate — apa de hidratare este eliminată, iar grupele silanolice rămîn şi dau suportului proprietăţile de acid Brönsted. Tăria funcţiunilor acide de suprafaţă este funcţie de bazicitatea hidrocarburilor ; în unele cazuri centrii acizi apar numai la apropierea bazei.

Olefinele C_4 diferă prin afinitate protonică [17] : ionul de carboniu de forma $CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)_2$ are stabilitate mai mare cu cel puţin 20 kcal decît ionul de forma $\overset{+}{C}H_2-CH(CH_3)_2$ (afinitatea de proton este 189, respectiv 168 kcal/mol) ; ionul de carboniu de forma $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3$ are stabilitatea mai mare cu 7 kcal/mol decît ionul de forma $\overset{+}{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (175 faţă de 168 kcal). Această afinitate de proton diferită, funcţie de structura ionilor de carboniu formaţi — probabil din cauza posibilităţilor diferite de hiperconjugare — explică comportarea cromatografică a silicagelului faţă de izobutilenă.

În contact cu centrii acizi ai suportului, izobutilena acceptă un proton, probabil conform schemei de mai jos admiţînd formarea rapidă, fie a ionului de carboniu (cu structură clasică), fie a complexului π (cu diferite structuri posibile) şi transformarea complexului π în ion de carboniu. Formarea ionului de carboniu este relativ rapidă ; mobilitatea şi desprinderea lui de pe suprafaţa suportului sînt însă lente şi determină în cromatografie o lăţire a vîrfurilor de eluţie, deci o eficacitate redusă a coloanei.

Cinetica de desorbţie este mult influenţată de prezenţa apei pe suprafaţa suportului, deoarece prin reacţii de forma

$$\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + H_2O \rightleftarrows \overset{|}{\underset{|}{Si}}OH_3O \rightleftarrows \overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^- + H_3O^+$$

numărul de centri de adsorbţie a ionilor de carboniu este mărit, deci mobilitatea acestor ioni pe suport este micşorată. Orice substanţă cu comportare bazică — în sensul general al noţiunii — blochează centrii acizi ai suportului şi reduce activitatea acestuia la adsorbţie fizică.

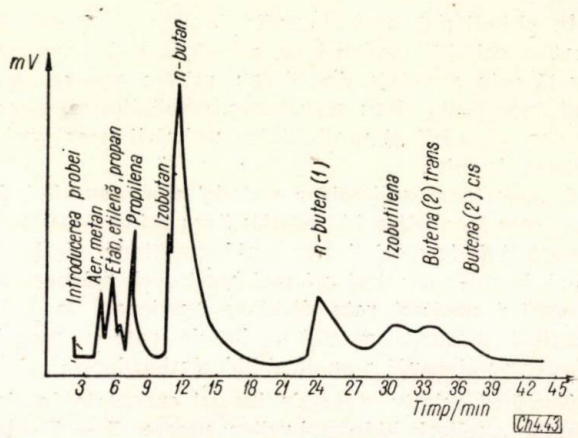


Fig. 1. Coloana : silicagel ; temperatura : 45°C ; debit : 40 ml/min ; gaz purtător : H_2.

Utilizarea directă a unei coloane de silicagel de 4 m lungime nu a permis decît separarea în bloc a olefinelor C_4 ; în cazul unor cantităţi mici de probă, la 45°C pot fi separate 1-butena şi izobutilena (fig. 1) ; vîrfurile sînt însă asimetrice şi întinderea bazei vîrfurilor de eluare arată o cinetică de desorbţie lentă (chiar şi la aceste temperaturi), care de altfel împiedică în general utilizarea coloanelor de adsorbţie în scopuri analitice. Eficacitatea coloanei de adsorbţie poate fi ridicată prin accelerarea proceselor de desorbţie şi de deplasare pe suprafaţă.

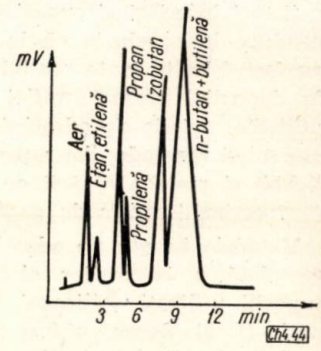
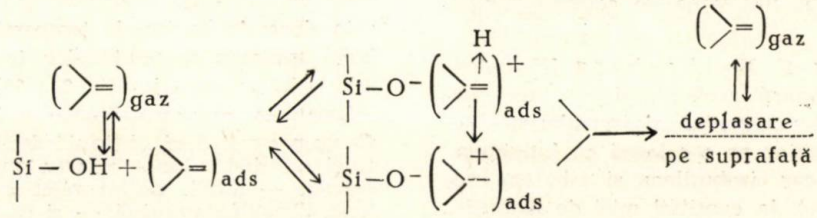


Fig. 2. Coloana : dioctilftalat+silicagel ; temperatura : 20°C ; debit : 33 ml/min ; gaz purtător : H_2.



Observaţie: $>$ = reprezintă izobutilena $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH_2$

Reducerea numărului de centri de adsorbție fizică constituie o cale de accelerare a mobilității și desorbției. În acest scop au fost utilizate diferite substanțe adăugate în cantități mici silicagelului. Dioctilftalatul și detergentul neionic *p*-izooctilfenol polietoxilat (n = = 3—4) au un efect important asupra adsorbției fizice, micșorînd suprafețele de adsorbție; din cauza caracterului lor polar ionizant nu conduc însă la îmbunătățirea corespunzătoare a separării olefinelor (fig. 2 și 3). În aceste condiții, separarea izomerilor

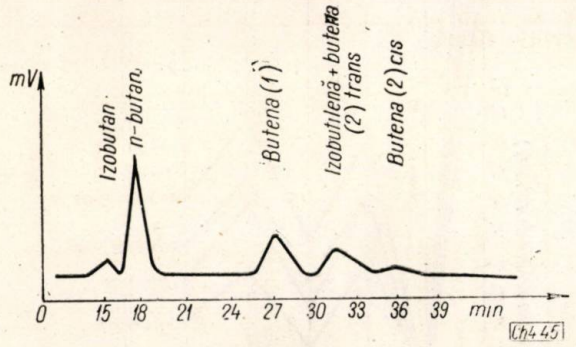


Fig. 3. Coloana: silicagel+detergent; temperatura: 20°C; debit: 30 ml/min; gaz purtător: H_2.

1-butenă și izobutilenă este posibilă, cu toate că separarea prin repartiție lichid-gaz nu poate fi realizată decît pe faze staționare puternic polare. În acest caz dificultățile analitice constau în separarea izobutilenei de trans-buten (2) (cu toate că temperaturile de fierbere diferă cu aproape 7°C) și a celor doi izomeri geometrici cis-trans.

Încercările efectuate cu lichid aprotic neionizant — cum este decalina sau petrolul lampant rafinat — au condus la rezultate bune; criteriul de alegere a „lichidului de acoperire" se bazează pe caracterul aprotic neionizant, lipsa unei comportări bazice oricît de slabe (hidrocarburi aromatice, olefine etc.), adsorbția pur fizică pe suport și viscozitatea mică. O altă condiție — de altfel generală pentru lichidele utilizate în cromatografia gaz-lichid — este și presiunea de vapori mică la temperatura de lucru, pentru a evita antrenarea cu gazul purtător. Primele condiții sînt satisfăcute de toate parafinele și cicloparafinele; condiția viscozității reduse, și a temperaturii de fierbere ridicate, limitează însă alegerea la decalină și petrol lampant rafinat.

Acoperirea suprafeței cu aceste lichide aprotice neionizante — care nu fixează și nici nu cedează protoni — are ca efect reactia directă de transfer protonic; comportarea bazică a olefinelor C_4 este prin urmare în funcție de caracteristicile lor intrinsece — probabil numai prin efectul constantei dielectrice a solventului (fazei staționare) asupra entalpiei libere standard, deci asupra constantei de echilibru a reacției de ionizare. Pe de altă parte, solubilitatea ridicată a olefinelor în lichiul de acoperire are ca efect creșterea mobilității de suprafață și a vitezei stabilirii echilibrului de repartiție suprafață-gaz purtător, prin mărirea coeficientului de transfer de masă suport-gaz; de aici reiese necesitatea viscozității reduse. Accentînd ca relație între parametrii fizici ai coloanei și înălțimea echivalentă a unui taler teoretic (HETP = h) ecuația cunoscută a lui van Deemter [18],

$$h = A + \frac{B}{v} + Cv,$$

trebuie remarcat că lichidul de acoperire influențează în mai multe moduri valoarea coeficientului C. În această ecuație, A reprezintă o constantă independentă de viteza liniară a gazului v, B — coeficientul de difuzie axială, iar C — coeficientul de rezistență la transferul de masă în faza mobilă; acesta depinde de cinetica proceselor lente de transfer în stratul staționar și de la acest strat în faza mobilă (determinantă de viteză).

Expresia coeficientului C este:

$$C = \frac{16}{\pi^2} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{d^2}{D} \cdot \frac{p_e}{(p_i+p_e^2)},$$

în care:

k este definit prin produsul dintre coeficientul de repartiție și raportul dintre volumul ocupat de lichid și gaz în coloană;
d — grosimea stratului de lichid;
D — coeficientul de difuzie la suprafața suportului;
p_i și p_e — presiunile gazului purtător la intrare, respectiv la ieșirea din coloană.

Întrebuințarea lichidului de acoperire în cantități mici are ca efect, pe de o parte, micșorarea lui d într-o măsură foarte mare (în comparație cu coloanele cu umplutură inertă și cu fază staționară în cantitate mare), iar pe de altă parte mărirea coeficientului de difuzie la suprafața suportului D; ambele efecte simultane scad valoarea lui h, deci măresc eficacitatea coloanei cromatografice. Mărirea într-o oarecare măsură a factorului $\frac{k}{(1+k)^2}$ prin micșorarea raportului volum lichid/volum gaz este de mică importanță față de raportul $\frac{d^2}{D}$.

Din cauza creșterii vitezei de desorbție și a solubilității superficiale în „lichidul de acoperire" și atingerii unui coeficient constant de repartiție, vîrfurile de eluție devin simetrice; metoda este astfel indicată pentru determinările analitice (fig. 4 și 5).

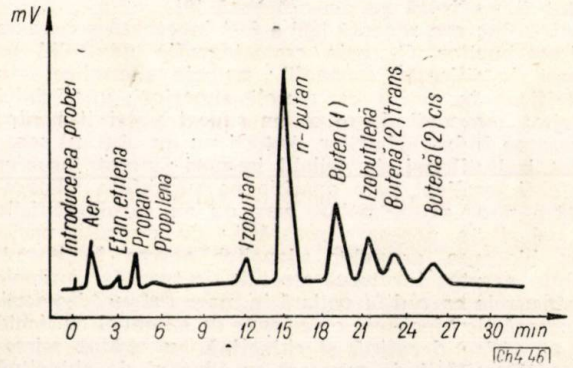


Fig. 4. Coloana: petrol + silicagel; temperatura: 20°C; debit: 38 ml/min; gaz purtător: H_2.

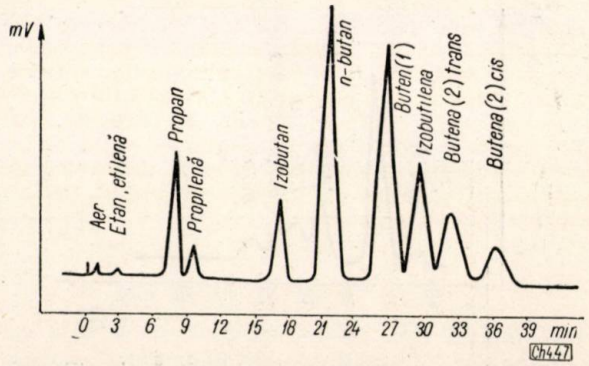


Fig. 5. Coloana: decalină + silicagel; temperatura: 20°C; debit: 35 ml/min; gaz purtător: H_2.

Acțiunea lichidului de acoperire este deci complexă; această metodă de separare nu poate fi considerată numai ca o cromatografie intermediară între cromatografia gaz-lichid și cromatografia gaz-solid [19]; ar fi potrivită o denumire specială, de cromatografie gaz-

solid cu lichid de acoperire. Lichidul de acoperire nu acoperă totuşi complet suprafaţa de adsorbţie a suportului activ ; în cazul experimentat acoperirea a fost de numai $\sim$ 30%.

Cu mijloace simple, această metodă permite separarea fină a substanţelor cu diferenţe foarte mici între temperaturile de fierbere, deoarece se bazează pe caracteristici moleculare intrinsece. Caracteristicile de eficacitate şi separare ale metodei reprezintă contribuţii, atît ale suportului, cît şi ale lichidului de acoperire, care trebuie ales în mod corespunzător. În cazul analizei C_1—C_4, utilizarea suportului silicagel-alumină (10% Al_2O_3) [16] cu lichidele de acoperire indicate pentru silicagel nu conduce la rezultate bune; explicaţia constă în mărirea suprafeţei de adsorbţie BET (probabil de 4—5 ori), precum şi în apariţia unui număr de centri acizi Lewis pe suprafaţa suportului. Coordinarea centrilor Lewis cu electronii π ai legăturilor duble ale olefinelor nu este probabil mult diferenţiată între olefinele C_4 în comparaţie cu transferul protonic ; pe de altă parte, mărirea numărului de centri acizi provoacă mărirea timpului de staţionare pe suprafaţa suportului — deci, la volume de reţinere mari, vîrfuri late şi separări incomplete. Probabil că întrebuinţarea ca lichide de acoperire a unor baze Lewis puternice (faţă de parafine şi cicloparafine) va mări eficacitatea şi separarea.

Rezultatele bune obţinute arată, pe de o parte, înalta eficacitate a procedeului cromatografiei gaz-solid cu lichid de acoperire. Pe de altă parte, aceste rezultate demonstrează că afinitatea protonică constituie un bun criteriu de diferenţiere a izobutilenei de celelalte olefine C_4 în comparaţie cu comportarea de ligand a dublei legături la formarea complecşilor cu ionul de argint, deoarece separarea izomerilor nu a putut fi realizată pe această bază [9].

Într-o lucrare recentă [20] a fost încercată separarea hidrocarburilor C_4 prin cromatografie gaz-solid pe suport de silicagel organofil ; grupele silanolice s-au esterificat în parte ca alcooli superiori, materialul rezultat comportîndu-se ca un suport potrivit pentru separarea hidrocarburilor. Autorii nu au obţinut separarea izobutilenei de ceilalţi izomeri ; acest insucces poate fi explicat prin apariţia pe suprafaţa silicagelului a unor grupe polare care nu au caracteristicile de polaritate necesare separării ; pe de altă parte, prin blocarea grupelor silanolice active în chemisorbţie, acestea limitează reactiile de transfer protonic — singurele care diferenţiază în mare măsură izomerii.

Încercările efectuate cu coloane de silicagel cu lichid de acoperire decalină şi chinolină au arătat micşorarea eficacităţii de separare cu adaosul de chinolină (fig. 6) ; baza puternică blochează centrii activi de

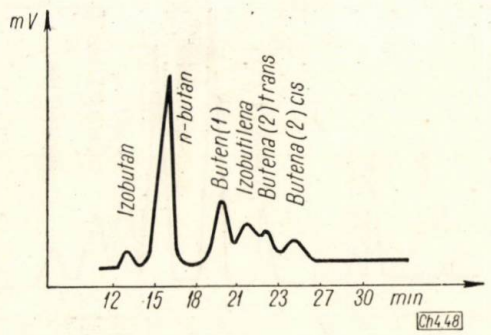


Fig. 6. Coloana : decalină + chinolină + silicagel ; temperatura : 20°C ; debit : 34 ml/min ; gaz purtător : H_2.

suprafaţă ai suportului, ceea ce are ca efect micşorarea volumelor de reţinere şi, în acelaşi timp, anihilarea posibilităţilor de diferenţiere a olefinelor prin transferul protonic.

Caracteristicile separării cromatografice a olefinelor C_4

Diagrama din figura 7 reprezintă factorul de separare (volumele de reţinere relative la *n*-butan). Se poate observa că de la volume de reţinere mari — în cazul silicagelului chiar la 45°C — prin adăugarea lichidelor de acoperire se obţin eluări rapide, la temperatura camerei.

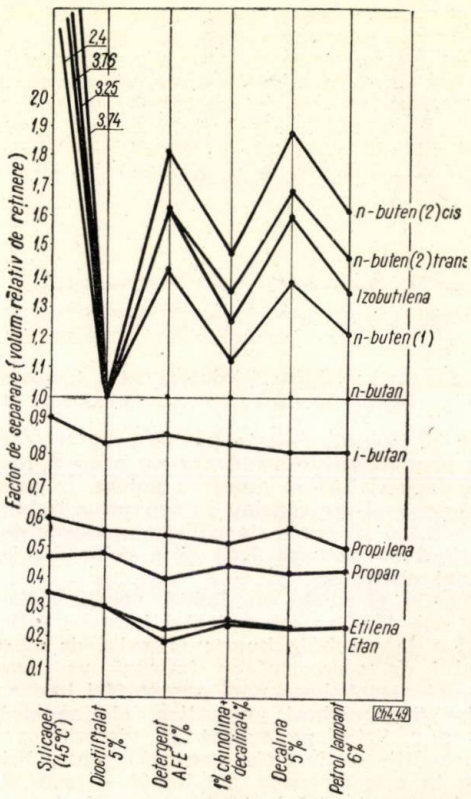


Fig. 7.

Lichide polare — ca izooctilfenolul polietoxilat şi dioctilftalatul — nu permit o separare bună ; la adaosuri mici de 1% lichid de acoperire, vîrfurile de eluţie îşi menţin asimetria caracteristică adsorbţiei pure a silicagelului.

Eficacitatea coloanelor exprimată în numărul de talere teoretice N a fost calculată prin ecuaţia cunoscută :

$$N = 16 \left(\frac{V}{w}\right)^2 ,$$

în care V reprezintă volumul de reţinere real al componentului şi w — lăţimea vîrfului de eluţie determinată de intersecţia tangentelor la punctele de inflexiune cu linia de bază. Calculul corespunzător izobutilenei conduce la valorile : 4 400 talere pentru coloana cu petrol lampant-silicagel (880 talere/m), 5 500 talere pentru coloana cu decalină-silicagel (1 100 talere/m) şi 2 500 talere pentru coloana cu decalină + chinolină-silicagel (500 talere/m). Lucrarea recentă menţionată [22] indică pentru coloana de alumină cu poliprolilen carbonat N = 1 150 talere/m (autorii nu menţionează componentul de referinţă).

Pentru comparaţie cu eficacitatea unei coloane de repartiţie a fost calculat numărul de talere corespunzător coloanei utilizate de Fredericks şi Brooks [11] : a fost obţinut numărul 2 100 talere teoretice, deci circa 140 talere/m. Eficacitatea coloanei exprimată prin numărul de talere N nu reprezintă totuşi, în ge-

neral, criteriul potrivit pentru alegerea coloanei în scopuri analitice ; calculînd eficacitatea separării exprimate pentru perechea de substanţe A şi B prin

$$s = \frac{2(V_B - V_A)}{w_B + w_A},$$

se obţin valorile din tabela 1, care arată separarea completă ($s > 1$) a izobutilenei de trans-buten (2) numai pe coloanele petrol-silicagel. Separarea izobutilenei de trans-buten [2] este suficient de completă pentru scopuri analitice şi în cazul utilizării coloanei decalină-silicagel. Prezenţa apei pe suprafaţa silicagelului are drept efect micşorarea eficacităţii de separare, datorită reacţiei de suprafaţă indicate. Caracteristicile din tabela 1 se referă la coloana întrebuinţată ; înainte de introducerea probelor de gaz umed, coloanele au eficacitate mai mare.

Tabela 1

EFICACITATEA DE SEPARARE (ÎN RAPORT CU IZOBUTILENA)

Coloana	Numărul talere/m	$s^{\text{izobutilena}}_{\text{buten (1)}} = 1{,}05$; $N_d = 140$	$s^{\text{izobutilena}}_{\text{trans-buten (2)}} = 1{,}30$; $N_d = 25$	$s^{\text{izobutilena}}_{\text{cis-buten (2)}} = 1{,}40$; $N_d = 20$
Petrol-silicagel	880	1,77	1,35	2,72
Decalină-silicagel	1 100	2,7	0,79	2,53
Decalină + chinolină-silicagel	500	1,54	0,68	1,73

Tabela 1 cuprinde şi valorile volatilităţilor relative $\alpha = p_1^\circ/p_2^\circ$ (raportul presiunilor de vapori) calculate la 20°C, cu ajutorul ecuaţiilor cunoscute [21]. N_d reprezintă numărul minim de talere teoretice necesar separării celor doi componenţi prin distilare, calculat prin regula empirică

$$\alpha^{N_d} = 850.$$

Separarea celor patru izomeri este legată, pe de o parte, de valoarea coeficienţilor de repartiţie gaz-solid cu lichid de acoperire, iar pe de altă parte de cinetica deplasării pe suprafaţă şi de cinetica desorbţiei. Valoarea separării s, calculată din datele geometrice ale cromatogramei, trebuie să fie astfel legată de două efecte : unul corespunzător echilibrului de repartiţie, iar celălalt cineticii de deplasare şi desorbţie. Pentru evaluarea contribuţiei fiecărui efect la separarea măsurată este potrivită comparaţia între entalpia liberă de desorbţie a componentului şi eficacitatea de separare s, definită mai sus.

Volumele de reţinere V (respectiv timpul de reţinere) fiind proporţionale cu K, coeficientul de repartiţie gaz-interfaţă se poate scrie, pentru entalpia liberă a procesului de desorbţie interfaţă-gaz :

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \cdot$$

Considerînd, prin convenţie, una dintre substanţe ca substanţă de referinţă — de exemplu izobutilena — se poate scrie :

$$\Delta G^\circ_x - \Delta G^\circ_{\text{izobutilenă}} = RT \ln \frac{K_x}{K_{\text{izobutilenă}}} = RT \ln \frac{V_x}{V_{\text{izobutilenă}}} \cdot$$

Tabela 2 conţine valorile absolute ale entalpiei libere de desorbţie referitoare la izobutilenă. Comparînd valorile din tabela 2 şi eficacităţile de separare s din tabela 1 se observă, în linii mari, corespondenţa între cele două mărimi ; ca efect dominant în separare, aceasta indică valoarea constantei de echilibru de repartiţie. Pentru coloana petrol-silicagel separarea s este o funcţie liniară de entalpia liberă de desorbţie. Deoarece această relaţie simplă nu se referă şi la coloanele silicagel-decalină şi chinolină, este de presupus că în acest caz efectele cinetice au o contribuţie importantă la valoarea globală a separării.

Tabela 2

ENTALPII LIBERE STANDARD DE DESORBŢIE (cal. mol^{-1}) (REFERITOARE LA IZOBUTILENĂ)

Valori absolute

Coloana	n-buten (1)	trans-buten (2)	cis-buten (2)
Petrol-silicagel	62	50	90
Decalină-silicagel	88	30	94
Decalină + chinolină-silicagel	68	44	93

Partea experimentală

1. Instalaţia de cromatografie a fost descrisă într-o lucrare anterioară [16].

Gazul purtător conţinut în recipientul de presiune A trece prin regulatorul de presiune B, manostatul C, turnul de uscare cu silicagel D, manometrul de intrare E ; o parte intră în detectorul de comparaţie T_1 şi altă parte a curentului de gaz intră prin capul de introducere a probei F în coloana cromatografică, G. Spaţiul mort între locul de introducere a probei şi coloană, precum şi între coloană şi celula indicatoare T_2, este redus la 2—3 cm^3. După trecerea prin celula indicatoare T_2, debitul de gaz este măsurat — la presiunea indicată de manometrul de ieşire — de un flowmetru cu bulă de săpun.

Coloanele şi celulele traductoare sînt fixate într-un termostat cu reglarea temperaturii pînă la $\pm 0{,}5$°C.

Detectorul este constituit din două celule de conductibilitate termică, metalice, cu filament de wolfram T_1 şi T_2. Traductorii T_1 şi T_2 formează o deviaţie a unei punţi Wheatstone ; a doua deviaţie este constituită din firul potenţiometric al unui micropolarograf Heyrovsky. Alimentarea punţii se face cu un curent

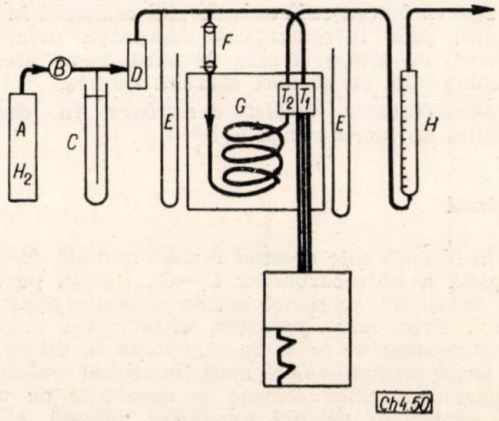


Fig. 8. Instalaţia de cromatografie.

de 200—250 mA, de la un acumulator care funcţionează în tampon. Dezechilibrarea punţii (5—10 mV) este indicată de galvanometrul micropolarografului, iar înregistrarea se face fotografic : a fost întrebuinţat pentru înregistrare şi potenţiometrul electronic ЕПП — 09, cu scara de 8 mV.

2. Coloanele au fost confecţionate din tub de alamă cu diametrul interior 5 mm. După umplere cu materialul respectiv, coloanele sînt îndoite în spirală.

Ca suport a fost folosit silicagelul de cromatografie U.D.I. şi suportul de catalizator de polimerizare silice-alumină [16]; granulaţia 0,2—0,4 mm. Înainte de acoperire, materialul a fost uscat la 120—140°C, în aer.

Lichidul de acoperire, în cantitatea necesară, a fost dizolvat în eter etilic şi soluţia a fost turnată sub agitare peste suportul cîntărit; agitarea a fost continuată pînă la evaporarea completă a eterului.

Coloanele au fost umplute treptat, prin tasări repetate; după golire şi reumplere cu materialul respectiv, volumele de reţinere nu au fost modificate mai mult de 5%.

3. Lichidele de acoperire sînt următoarele:

a) Decalina: Merck, aplicată 5% pe silicagel.

b) Chinolina: Fluka, aplicată în amestec cu decalina în raport 1 : 4, în proporţie 5% pe silicagel.

c) *p*-izooctilfenol polietoxilat ($n = 3 - 4$) preparat în ICECHIM, aplicat în proporţie de 1% pe silicagel.

d) Dioctilftalat, aplicat în proporţie de 5% pe silicagel.

e) Petrol lampant rafinat STAS 177-54, cu interval de fierbere 200—315°C. Petrolul a fost supus unei rafinări suplimentare prin tratare cu ~ trei părţi oleum 25% la o parte petrol, timp de şase ore, cu agitare şi răcire continuă. După separare, spălare cu apă, cu soluţie de hidroxid de sodiu şi iar cu apă, petrolul rafinat a fost uscat 24 ore peste $CaCl_2$ anhidră. Petrolul a fost aplicat în proporţie de 6% pe silicagel şi suport silice-alumină.

4. Regenerarea coloanelor: deoarece în decursul funcţionării cu probe de gaze umede coloana îşi pierde eficacitatea de separare, materialul poate fi recuperat prin încălzire în curent de gaz sau în etuvă pînă la îndepărtarea lichidului de acoperire şi a apei.

Suportul uscat se reutilizează.

5. Introducerea probelor: probele de gaze au fost introduse cu o seringă medicinală sau pipetă cu derivaţie.

Volumul utilizat: 0,2 — 0,7 ml (c.n.)

6. Identificarea componenţilor prin timpul de reţinere a fost făcută cu aragaz (metan, etan, propan, izobutan, normal butan) şi cu olefine (etilena, propilena, butena (1), izobutilena, butena (2) preparate în ICECHIM.

7. Determinarea cantitativă a fost realizată în modul obişnuit, prin întrebuinţarea suprafeţei determinate de vîrful de eluţie şi linia de bază. Rezultatele sînt reproductibile, cu abatere maximă de 3%.

8. Sensibilitatea celulei detectoare în condiţiile obişnuite de lucru atinge $1 : 10^4$.

Concluzii

1. În lucrare este descrisă o nouă metodă de analiză completă a hidrocarburilor C_1—C_4, bazată pe efectul unui lichid de acoperire asupra chemisorbţiei silicagelului. Prin noul procedeu, eficacitatea coloanelor cromatografice de acest tip exprimată în talere teoretice poate atinge valori mari, întrecînd valorile corespunzătoare unor coloane de repartiţie cu umplutură. Procedeul asigură separarea ridicată, chiar în cazul unor substanţe cu volatilităţi relative foarte apropiate de unitate.

2. Pe baza chemisorbţiei este interpretată diferenţierea între olefinele C_4; efectul lichidului de acoperire este explicat prin mărirea solubilităţii şi a mobilităţii superficiale cu ajutorul teoriei generale a cromatografiei de gaze.

3. Separarea este funcţie de entalpia liberă relativă de desorbţie; se discută rolul echilibrului de repartiţie interfaţă-gaz şi rolul cineticii de desorbţie.

4. Pentru analizele $C_1 - C_4$ sînt indicate coloane de silicagel, cu decalină sau petrol lampant ca lichide de acoperire; astfel se asigură separarea olefinelor C_4 izomere, care nu poate fi realizată în cazul coloanelor de repartiţie decît prin utilizarea unor faze cu polaritate foarte ridicată şi la lungimi de cel puţin trei ori mai mari.

BIBLIOGRAFIE

1. M. de Vita, G. Caprioli, E. Pavan, La chimica e l'industria, 1959, *41*, p. 292.
2. V. Crespi, F. Cevolani, La chimica e l'industria, 1959, *41*, p. 215.
3. O. Horn, U. Schwenk, H. Hackenberg, Brennstoff Chemie, 1958, *39*, p. 336.
4. T. Mc. Kenna, Anal. Chem., 1959, *31*, p. 2000.
5. G. Nodop, Z., Anal. Chem., 1958, *164*, p. 120.
6. A. Rio, D. Ripa, S. Tribastone, La chimica e l'industria, 1959, *41*, p. 1185.
7. R. Loyd, B. Ayers, F. Karasch, Anal. Chem., 1960, *32*, p. 699.
8. C. Kemball, J. Rooney, Proc. Roy. Soc., 1960, *257*, p. 135.
9. D. Zakaib, Anal. Chem., 1960, *32*, p. 1 107.
10. G. Taylor, A. Dunlop, Gas chromatography, editat de V. Coates, H. Noebels, I. Fagerson, New-York, 1958.
11. E. Fredericks, F. Brooks, Anal. Chem., 1956, *28*, p. 297.
12. L. Rohrschneider, Z. Anal. Chem., 1959, *170*, p. 257.
13. F. Armitage, J. chromatography, 1959, *2*, p. 655.
14. A. Juchovitki, B. Kazanski, A. Karimova, P. Pavolova, D. Sterligov, N. Turckelaub, J. Anal. Him., 1959, *14*, p. 721.
15. D. Kondratiev, M. Markov, K. Minachev, Zavod. Lab., 1959, *25*, p. 1 301.
16. D. Săndulescu, L. Stănescu, A. Gh. Ionescu, Rev. Chim., 1960, *11*, p. 151.
17. M. Polanyi, A. Evans, J. Chem. Soc., 1947, p. 252.
18. J. van Deemter, F. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem. Eng. Science, 1956, *5*, p. 271.
19. E. Cremer, Z. Anal. Chem., 1959, *170*, p. 219.
20. C. Rossi, S. Munori, L. Gengarle, G. Tealdo, La chimica e l'industria, 1960, *42*, p. 724.
21. T. Earl Jordan, Vapor pressure of organic compounds, New-York, 1954.
22. T. Mc. Kenna, J. Idleman, Anal. Chem., 1960, *32*, p. 1 299.

O NOUĂ METODĂ DE DOZARE COMPLEXOMETRICĂ A SULFAȚILOR ÎN PREZENȚA CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI

Ing. I. Drăgușin

Într-o lucrare anterioară au fost descrise cîteva metode de dozare complexometrică a bariului și sulfaților, ca indicator fiind utilizat rodizonatul de sodiu [1]. Pentru dozarea din soluții care conțin calciu și magneziu, sulfații sînt separați sub formă de $BaSO_4$ și dizolvați în exces de complexon, acesta fiind apoi titrat cu clorură de bariu.

Pentru elaborarea unei metode mai simple și mai expeditive, care să nu necesite separarea sub formă de $BaSO_4$, a fost adoptată metoda A. Casini [2], modificată prin înlocuirea titrărilor complexometrice de tip alcalimetric în prezență de indicatori acido-bazici cu titrări complexometrice în prezență de indicatori specifici metalelor existente în soluție. Potrivit metodei astfel modificate, suma Ca+Mg a fost dozată într-o cotă parte din soluție prin titrare cu complexon III, în prezență de negru eriocrom T; în altă cotă parte, după precipitarea sulfaților cu o cantitate cunoscută de clorură de bariu adăugată în exces, calciul, magneziul și bariul rămași în soluție au fost titrați global cu complexon tetrasodic (sarea tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic), în prezență de rodizonat de sodiu; s-a obținut valoarea Ca+Mg+Ba—SO_4, iar prin calcul a fost aflat conținutul în sulfați.

Metoda înlesnește dozarea destul de precisă a cantității variabile de sulfați și înlătură deficiențele inerente titrărilor de tip alcalimetric ; ea prezintă însă dezavantajul că utilizează pentru fiecare dintre cele două titrări un alt reactiv și o altă soluție de complexon.

Urmărindu-se perfecționarea acestei metode, a fost studiat fenomenul de mascare complexometrică a ionului SO_4^{2-} descris în lucrarea [1], în care se arată că la dizolvarea sulfatului de bariu în exces de complexon tetrasodic — care ar trebui să decurgă conform reacției :

$$Y\,Na_4 + BaSO_4 \rightarrow Y\,Na_2Ba + Na_2SO_4 —$$

la titrarea excesului de complexon — adăugînd în exces clorură de bariu și depășind cu mult punctul de echivalență — nu se formează precipitat de sulfat de bariu, soluția rămînînd perfect clară. Dacă soluția conținînd sulfat de bariu dizolvat în exces de complexon este utilizată pentru titrarea unei soluții de clorură de bariu, în tot timpul acestei operații nu se va produce precipitarea $BaSO_4$. Fenomenul, nelămurit pînă în prezent, se datorează probabil legării complexe, atît a ionilor Ba^{2+}, cît și a ionilor SO_4^{2-}, cu acidul etilendiaminotetraacetic [1].

Originalitatea metodei pentru dozarea sulfaților în prezență de calciu și magneziu constă în utilizarea acestui fenomen; în afară de faptul că este simplă și expeditivă, ea prezintă avantajul că determină suma Ca+Mg fără a mai impune efectuarea vreunei operații suplimentare.

Principiul metodei

Stabilitatea complexonaților alcalino-pămîntoși descrescînd în ordinea Ca>Mg>Ba, metalele alcalino-pămîntoase pot fi dozate global prin titrare complexometrică în prezența unui indicator pentru bariu : rodizonatul de sodiu. După cum reiese din tabela 1, rezultatele obținute sînt precise și reproductibile.

Tabela 1

DOZAREA $Ca^{2+} + Mg^{2+} + Ba^{2+}$ ÎN PREZENȚĂ DE RODIZONAT DE SODIU

Nr. probei	Componente existente (echivalenți)				Total componente dozate (echivalenți)
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Total	
1	0,0015	—	0,0050	0,0065	0,00650
2	0,0020	—	0,0050	0,0070	0,00698
3	0,0025	—	0,0050	0,0075	0,00750
4	—	0,0010	0,0050	0,0060	0,00599
5	—	0,0015	0,0050	0,0065	0,00650
6	—	0,0025	0,0050	0,0075	0,00750
7	0,0025	0,0010	0,0050	0,0085	0,00862
8	0,0040	0,0020	0,0050	0,0110	0,01101
9	0,0040	0,0020	0,0100	0,0160	0,01605
10	0,0050	0,0030	0,0100	0,0180	0,01802

Adăugînd în exces o cantitate cunoscută de clorură de bariu în soluții conținînd calciu și magneziu, în prezența sulfaților, cantitatea de $BaSO_4$ corespunzătoare conținutului în sulfați precipită, astfel încît, prin titrare complexometrică, se obține valoarea Ca+Mg+Ba—SO_4 (I). Adăugînd însă inițial o cantitate cunoscută de complexon care să depășească conținutul în sulfați, aceștia sînt mascați, astfel încît prin adăugare de clorură de bariu în exces soluția rămîne perfect clară, ca și cum sulfații ar lipsi. Titrînd în continuare cu complexon se obține valoarea Ca+Mg+Ba (II). Cantitatea de clorură de bariu adăugată fiind cunoscută, se obține prin diferență suma Ca+Mg.

Conținutul în sulfați se determină prin diferență între cele două valori (II—I).

Reactivi întrebuințați

Soluție complexon tetrasodic n/20. (Sarea tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic). Într-un balon cotat de 1 000 ml se dizolvă în apă distilată 9,3063 complexon III și 1,9—1,95 g NaOH pastile și se aduce la semn. Factorul se stabilește față de o soluție etalon de clorură de bariu.

Suspensie de rodizonat de sodiu. Aproximativ 20—30 mg rodizonat de sodiu se agită cu 2 ml apă distilată. Se vor prepara zilnic soluții proaspete.

Soluție de alkaliblau 1%. Se prepară o soluție de aproximativ 1% alkaliblau în apă.

Soluție tampon. Se prepară o soluție din 2 g clorură de amoniu, 25 ml soluție amoniac 25% și se aduce la un volum de 200 ml.

Modul de lucru

Pentru verificarea metodei se utilizează două probe — neutre sau slab acide — dintr-o soluție diluată conținînd cantități cunoscute de sulfați, calciu și magneziu, care se aduc la un volum de aproximativ 100 ml.

I. Prima probă — căreia i se adaugă în exces o cantitate cunoscută de bariu *n*/10 (20—25 ml) — se fierbe 2—3 min, pentru precipitarea cantitativă a sulfaților (de exemplu $BaSO_4$) și se răcește la temperatura camerei. Se adaugă cîteva picături de sus-

pensie de rodizonat de sodiu, obținîndu-se coloratia roz caracteristică, 3 ml soluție tampon și apoi soluție de alkaliblau pînă la o coloratie violet—albăstruie. Se titrează cu complexon tetrasodic n/20 pînă la punctul de echivalență, cînd culoarea soluției virează în verde-net, datorită contrastului culorilor complimentare [1].

Cantitatea de complexon utilizată (A ml) corespunde valorii Ca+Mg+Ba—SO_4.

II. În proba a doua se adaugă inițial din biuretă complexon tetrasodic pentru măsurarea sulfaților, în cantitate ceva mai mică decît cea întrebuințată la titrarea primei probe. Se adaugă apoi soluție tampon, clorură de bariu în cantitatea adăugată primei probe, rodizonat de sodiu și alkaliblau. Precipitarea sulfaților fiind împiedicată, soluția limpede se titrează în continuare cu complexon tetrasodic din aceeași biuretă pînă la viraj în verde net.

Cantitatea de complexon utilizată, mai mare decît cea utilizată la titrarea primei probe, B ml, corespunde valorii Ca+Mg+Ba.

Conținutul de sulfați se calculează conform relației :

$$SO_4^{2-} = (B\text{-}A).\ 0{,}0024016 \text{ g în proba titrată}$$

Cantitatea de clorură de bariu $n/20$ adăugată probelor fiind cunoscută, din valoarea obținută la titrarea probei a doua se determină prin diferență valoarea Ca+Mg. Determinînd calciul prin titrare complexometrică în prezență de murexid, pe o altă probă, se obțin separat valorile pentru calciu, magneziu și sulfați.

Tabela 2

DOZAREA SULFAȚILOR ÎN PREZENȚA CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI

Nr. probei	SO_4^{2-}, g în proba analizată	
	Existent	Metoda complexometrică
1	0,00240	0,00245
2	0,00480	0,00492
3	0,00960	0,00970
4	0,01200	0,01200
5	0,04803	0,04827

În tabela 2 sînt redate rezultatele privind determinarea sulfaților din soluții diluate conținînd cantități variabile de calciu și magneziu.

Aplicații la analiza apelor naturale

Metoda a fost aplicată cu succes la dozarea sulfaților din apele potabile și industriale, care în afară de metale alcaline și alcalino-pămîntoase nu conțin în general decît mici cantități de fier sau urme de alte metale, astfel încît rezultatele nu sînt practic influențate. Prin titrarea a 100 ml apă cu acid clorhidric $n/10$ în prezență de metiloranj, se determină mai întîi conținutul în bicarbonați, respectiv duritatea temporară. Celelalte probe sînt tratate în prealabil cu aceeași cantitate de acid clorhidric utilizată la dozarea bicarbonaților — eventual 0,1-0,2 ml în plus — și încălzite 2—3 min pentru distrugerea bicarbonaților. După răcirea probelor la temperatura camerei se dozează sulfații, calciul și magneziul în modul descris mai sus. Se obține astfel conținutul în sulfați, bicarbonați, calciu, magneziu și duritatea apei (temporară, permanentă și totală).

Tabela 3

DOZAREA SULFAȚILOR DIN APELE NATURALE

Nr. probei	Conținut în SO_4^{2-}, g/l H_2O	
	Metoda gravimetrică	Motoda complexometrică
1	0,03404	0,03362
2	0,05280	0,05043
3	0,0..041	0,05043
4	0,05620	0,05380
5	0,04632	0,04528

Tabela 3 cuprinde rezultatele dozării sulfaților în ape potabile și industriale, comparativ cu cele obținute prin metoda clasică—gravimetrică.

Concluzii

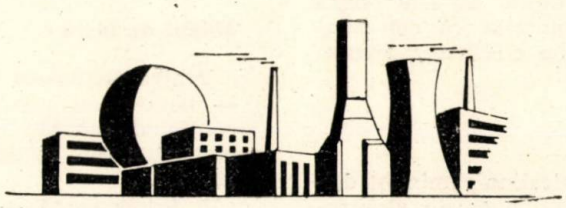
Originalitatea noii metode de dozare a sulfaților în prezența calciului și magneziului constă în mascarea complexometrică a sulfaților, astfel încît nu sînt precipitați de clorura de bariu. Fenomenul, datorit probabil legării complexe a ionilor Ba^{2+} și SO_4^{2-} cu acidul etilendiaminotetraacetic, nu este suficient cunoscut pînă în prezent.

Metoda descrisă este rapidă, iar precizia și reproductibilitatea rezultatelor sînt similare cu ale celor obținute prin metoda clasică gravimetrică. Ea a fost aplicată cu succes la analiza apelor potabile și industriale. Din aceleași operații se obține și suma Ca+Mg, respectiv duritatea apei.

Schema metodei poate fi adaptată, cu rezultate mai puțin precise, la titrarea complexometrică de tip alcalimetric, cu indicatori acidobazici (fenolftaleină).

BIBLIOGRAFIE

1. Drăgușin I., Rev. Chim., 1960, nr. 2, p. 110—112.
2. Casini A., Annali di Chimica, 1956, 46, p. 697—702.



NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Un nou procedeu simplificat pentru fabricarea epoxizilor într-o singură fază constă din prepararea acidului peracetic chiar în mediul de reacție. În acest scop, în vasul de reacție cu acid acetic și o rășină schimbătoare de ioni conținînd grupe sulfonice, se introduce continuu, timp de două ore — menținînd temperatura masei la 60—65°C — cantitatea corespunzătoare de apă oxigenată.

Se adaugă produsul care trebuie epoxidat și se ridică temperatura la 75—80°C. Produsul epoxidat este apoi spălat și uscat, iar catalizatorul separat prin filtrare.

Cantitatea de cationit folosit drept catalizator reprezintă 1—2% din cantitatea de apă oxigenată și acid acetic folosită pentru epoxidare. Acest procedeu se aplică industrial la prepararea esterilor acizilor grași epoxidați plecînd de la uleiuri vegetale. Esterii epoxidați sînt folosiți ca agenți de stabilizare și ca plastifianți pentru rășinile vinilice.

★

Pentru fabricarea hidrogenului electrolitic în condiții economice avantajoase a fost realizat un nou tip de celulă de electroliză care funcționează la presiunea de 30 at. Acest fapt permite alimentarea celulelor cu o tensiune mai mică, reducîndu-se astfel consumul de energie electrică/m^3 hidrogen, mărindu-se randamentul instalației, reducîndu-se cheltuielile legate de apa de răcire și de comprimarea hidrogenului obținut. Prin mărirea intensității curentului folosit de la 2 000—4 000 A în vechile celule, la 3 000—6 000 A în noile celule, numărul acestora se reduce pentru aceeași capacitate de producție. Electrozii confecționați din plasă metalică nichelată sînt separați prin diafragme de asbest de 3 mm grosime și izolați cu teflon. Celulele, avînd fiecare 12 mm grosime, sînt montate în serie, în unități de 100—125 celule fiecare. Pentru alimentarea cu apă, fiecare celulă are la partea inferioară un ștuț de alimentare racordat la o coloană comună, iar pentru eliminarea hidrogenului și a oxigenului fiecare celulă are la partea superioară două orificii racordate la conductele corespunzătoare. Gazele rezultate în timpul electrolizei antrenează mici cantități de electrolit, care este separat și reintrodus în circuit. Instalația este în întregime automatizată și prevăzută cu un dispozitiv care întrerupe circuitul electric la atingerea presiunii de 35 at. În cazul scăpărilor de gaze, instalația este prevăzută cu dispozitive de semnalizare. Pornirea instalației se face sub azot, prin recircularea soluției de hidroxid de potasiu folosită ca electrolit, pentru încălzirea acesteia. Temperatura de funcționare este atinsă în cîteva minute.

★

Față de procedeele existente de fabricare a nitrilului acrilic din acid cianhidric și acetilenă sau oxid de etilenă, utilizarea ca materii prime a amestecului propan-propilenă și a amoniacului prezintă interesante avantaje economice.

În acest scop au fost elaborate procedee de oxidare a propilenei cu ajutorul aerului la acroleină, în prezență de fosfomolibdat de bismut, pe suport de silice drept catalizator, în instalații în pat fluidizat, la temperaturi de circa 400—500°C ; durata de contact este de trei minute, la presiunea de 3 at, în prezența vaporilor de apă ca diluant. Cu toate dificultățile legate de preluarea căldurii de reacție rezultată la obținerea acroleinei în aceste condiții, faptul că din fracțiunea C_3 nu reacționează propanul ci numai propilena, precum și faptul că acroleina se separă cu ușurință prin spălarea gazelor cu apă și distilarea soluției obținute, au determinat construirea unor instalații industriale. Trecerea acroleinei în nitril acrilic se realizează în fază de vapori, în prezență de catalizatori, cu ajutorul amoniacului și al oxigenului. Drept catalizatori în acest proces se folosesc oxizi de molibden și de cobalt.

Această reacție de amoxidare, care are loc în proces continuu, cu randamente mari, în condiții atît de avantajoase, permite și realizarea altor produse organice de bază. Astfel, prin oxidarea acroleinei cu apă oxigenată în mediu alcalin se obține gliceraldehida, care este transformată apoi în glicerină. O altă cale de obținere a glicerinei pornind tot de la acroleină constă în tratarea acesteia cu alcool izopropilic cu obținerea de alcool alilic și acetonă. Alcoolul alilic este oxidat cu ajutorul apei oxigenate și transformat în glicerină.

★

A fost realizat pe scară industrială, cu randamente bune, un nou procedeu pentru obținerea etilenei din țiței. Acesta constă din cracarea țițeiului sau a uleiurilor grele prin trecerea acestora printr-un generator în care cu ajutorul unui curent de vapori de apă amestecați cu oxigen introdus pe la partea inferioară a generatorului se menține în mișcare turbulentă un strat de granule de cocs. Țițeiul este introdus în generator prin mai multe duze așezate lateral, în partea de jos a generatorului. Temperatura de cracare, de 720°C, se menține constantă cu ajutorul căldurii de reacție rezultate prin oxidarea parțială a cocsului format în timpul procesului de cracare, cu ajutorul oxigenului insuflat în generator odată cu vaporii de apă. Restul de cocs format în timpul cracării se adună la partea inferioară a generatorului, de unde este eliminat continuu.

Produsele de cracare rezultate din generator sînt trecute printr-un ciclon montat deasupra acestuia ; de aici, granulele antrenate de gaze sînt separate și reintroduse în generator, iar gazele trecute mai departe într-un separator de pulberi. După eliminarea particulelor solide, produsele de cracare sînt introduse lateral în partea de jos a unei coloane de separare cu talere a cărei temperatură de regim este de 300°C la partea inferioară și de 100°C la partea superioară. În contracurentul gazelor de evacuare circulă de sus în jos în coloană o fracțiune de uleiuri ușoare bogată în hidrocarburi aromatice separate din gazele care ies din coloană într-un separator răcitor montat după coloană. Pe la partea inferioară a coloanei se separă fracțiunile grele, care în amestec cu țițeiul sînt reintroduse în generatorul de cracare pentru a fi revalorificate, iar pe la mijlocul coloanei o fracțiune bogată în naftalină.

Produsele evacuate în fază de vapori pe la partea superioară a coloanei sînt trecute într-un vas separator răcitor din care pe la partea superioară se separă olefinele, pe la partea inferioară apa provenită prin condensarea vaporilor introduși în generator pentru menținerea granulelor de cocs în suspensie, iar deasupra stratului de apă ulei ușor, bogat în fracțiuni aromatice, care este parțial reintrodus în coloană.

Instalația industrială dimensionată pentru producția de 20 000 t etilenă/an cuprinde, în afară de generator, o singură linie tehnologică. Sînt prevăzute două generatoare, avînd fiecare o secțiune de 5,5 m^2, dintre care unul funcționează iar celălalt este menținut ca rezervă. La o tonă de țiței se folosesc 400 kg (280 Nm^3) oxigen ; dacă se lucrează cu țiței parafinos conținînd 16% parafină cristalizabilă rezultă următoarele produse, calculate în kg : etilenă : 230 ; propilenă : 125 ; fracțiune C_4 : 60 ; hidrogen : 8 ; metan : 120 ; etan : 45 ; propan : 7 ; acetilenă : 1 ; CO_2 : 395 ; CO :

100 ; uleiuri uşoare : 140 ; fracţiune naftalină : 40 ; cocs : 45 ; apă : 64.

Fracţiunea C_4 (60 kg/t ţiţei) conţine 45% vol butadienă, 26% vol izobutilenă, 15% vol 1-buten, 5% vol trans-2-buten, 4% vol cis-2-buten, 3% vol *n*-butan, 2% vol izobutan. Fracţiunea de uleiuri uşoare (140 kg/t ţiţei) conţine 45% benzen, 12% toluen, 6% xileni, 5,9% olefine, 8,0% diolefine, 10,7% cicloparafine şi 1,2% parafine. Fracţiunea naftalină (40 kg/t ţiţei) conţine 42% naftalină, 26% metilnaftaline, precum şi 32% hidrocarburi aromatice superioare.

Pentru separarea cantitativă a butadienei de buten şi butan a fost elaborat un procedeu de absorbţie selectivă cu ajutorul *N*-metil pirolidonei ; dimensionarea coloanelor şi calculul numărului de talere s-a făcut cu ajutorul unei maşini electronice. Rezultatele experimentale obţinute concordă cu cele rezultate prin calcul.

★

Recent a fost pusă în funcţiune o instalaţie modernă pentru fabricarea acidului acetic prin oxidarea acetaldehidei. Oxidarea are loc la temperatura de 60°C, în proces continuu, în prezenţă de catalizator, la presiunea atmosferică. Acetaldehida folosită are puritatea de 99% şi este obţinută prin hidratarea acetilenei în prezenţa catalizatorilor pe bază de mercur.

Oxidarea acetaldehidei se face cu oxigen, în proces continuu, într-un turn umplut cu acid acetic brut în care gazul şi acetaldehida sînt introduse pe la partea inferioară. Căldura de reacţie degajată în timpul oxidării este preluată de un răcitor cuplat cu turnul de oxidare printr-un sistem de recirculare continuă.

Pe la partea superioară a turnului de oxidare se evacuează continuu acidul acetic brut de 95%, care este supus distilării pentru obţinerea acidului acetic concentrat, gazele rezultate la oxidare (în special CO_2) sînt eliminate tot pe la partea superioară a turnului de oxidare, spălate pentru reţinerea acidului acetic şi a acetaldehidei antrenate şi apoi evacuate în atmosferă.

Acidul acetic glacial se obţine eliminînd apa prin distilare azeotropică cu benzen. Se obţine acid acetic de 99,7%.

Întreaga instalaţie este confecţionată din oţel inoxidabil şi este automatizată. Fabricaţia este condusă şi controlată de doi operatori care supraveghează panourile cu aparatele de măsură şi reglare.

★

Întrucît bioxidul de clor în proporţie de peste 5% în aer prezintă pericol de explozie, în instalaţiile de fabricare a cloritului de sodiu şi în instalaţiile de albire în care este folosit, acesta trebuie vehiculat cu ajutorul unui gaz inert. Pentru evitarea oricărui pericol de explozie, Institutul de chimie fizică şi electrochimie din Dresda a pus la punct un aparat pentru măsurarea continuă şi înregistrarea conţinutului de bioxid de clor în aer.

Determinarea concentraţiei în bioxid de clor se bazează pe efectul depolarizant al acestuia asupra unui electrod de nichel. Aparatul confecţionat pe acest principiu dozează conţinutul în bioxid de clor al aerului cînd acesta se află în concentraţii variind între 70 şi 500 γ/l.

★

Pentru valorificarea integrală a clorului folosit la clorurarea metanului a fost elaborat un nou procedeu de clorurare oxidativă care permite valorificarea acidului clorhidric rezultat din clorurarea substitutivă a acestuia sau ca subprodus rezultat la alte clorurări substitutive. Clorurarea oxidativă directă a metanului decurge conform următoarelor reacţii :

$$CH_4 + x/2Cl_2 + x/4O_2 \longrightarrow CH_{4-x}Cl_x + x/2\ H_2O \quad (1)$$

şi

$$CH_4 + xHCl + x/2O_2 \longrightarrow CH_{4-x}Cl_x + xH_2O \quad (2)$$

Reacţiile au loc prin trecerea metanului printr-o topitură de clorură de potasiu şi clorură de zinc, cu adaos de clorură cuprică drept catalizator, într-o instalaţie şamotată cu silicaţi de aluminiu saturaţi cu clorură cuprică.

Clorurarea oxidativă a metanului în două trepte are loc conform reacţiilor :

$$CH_4 + 2xCuCl_2 \longrightarrow CH_{4-x}Cl_x + xHCl + xCu_2Cl_2 \quad (3)$$

$$xCu_2Cl_2 + 2xHCl + x/2O_2 \longrightarrow 2xCuCl_2 + xH_2O \quad (4)$$

Acest proces are loc într-o topitură de săruri $CuCl_2$-KCl-Cu_2Cl_2 prin care, în faza de clorurare (3), se trece metan, iar în faza de regenerare a clorurii cuprice, acid clorhidric şi oxigen. Din cercetările întreprinse în U.R.S.S. a reieşit că cele mai bune rezultate, atît în privinţa randamentelor cît şi în ceea ce priveşte evacuarea căldurii de reacţie, se obţin prin folosirea unui dublu strat fluidizat. Lucrîndu-se astfel, în condiţii optime, într-o instalaţie experimentală, la un raport molar CH_4 : O_2 : HCl = = 1 : 0,5 : 0,8, la temperaturi variind între 480 şi 500°C, gradul de conversie a crescut la 38—45% vol, cu 17—23% randament în produse clorurate. Prin folosirea în cadrul aceleiaşi instalaţii a 4—5 straturi fluidizate, gradul de conversie poate fi ridicat pînă la 70—80%.

În cazul procedeului de clorurare oxidativă în două trepte randamentul atins este de 18%, la clorurarea oxidativă directă conform reacţiei (1) de 60—64%, iar la clorurarea cu ajutorul $CuCl_2$ 18—20%, gradul de conversie fiind 24—33%.

★

Într-o nouă instalaţie pentru producerea polietilenei cu capacitatea de producţie de 34 000 t/an polimerizarea are loc în prezenţa unui catalizator solid pe bază de oxid de cesiu, pe suport de silicaţi de aluminiu, fără promotori. Concentraţia catalizatorului este de 1%. Ca mediu de reacţie în proces este folosit ciclohexanul, la temperatura de 150°C şi la presiunea de 28 at. Ciclohexanul serveşte atît ca solvent pentru polimeri, cît şi ca mediu de transmisie a căldurii. Din vasul de polimerizare, soluţia de polimeri este trecută într-un turn de detentă, de unde etilena nereacţionată este separată şi refolosită iar catalizatorul îndepărtat prin centrifugare. Polietilena rezultată în soluţie se separă după răcirea acesteia prin adăugarea apei. Ciclohexanul este recuperat prin antrenare cu vapori de apă, iar polimerul este separat şi uscat.

★

Pentru separarea unor lichide volatile cu puncte de fierbere foarte apropiate a fost pus la punct un procedeu continuu de distilare extractivă asemănător cromatografiei gaz-lichid. Principiul procedeului constă în dizolvarea unuia dintre componenţii amestecului, adus în stare de vapori de către un solvent adsorbit pe particule solide care cad continuu într-o coloană în contracurent.

Astfel, pentru separarea benzenului (p.f.80,1°C) de ciclohexan (p.f. 80,7°C), la debitul amestecului de 30 ml/h, a fost folosită o coloană de circa 25 mm diametru şi 1,20 m lungime, în care, de sus în jos, curg în debit controlat particule de kieselgur îmbibate cu diricinoleat de polioxietilenă. Pe la partea inferioară a coloanei s-a introdus amestecul benzen-ciclohexan, sub formă de vapori, şi aer. Unul dintre componenţi este absorbit de solvent, de pe particulele de kieselgur şi recuperat din acestea după evacuarea lor din coloană, în timp ce celălalt este antrenat de curentul de aer ce se degajă prin partea superioară a coloanei şi recuperat prin condensare.

POMPE PENTRU DETECȚIA SUBSTANȚELOR NOCIVE DIN ATMOSFERA LOCURILOR DE MUNCĂ

Ing. N. N. Dumitrescu
Institutul de cercetări științifice pentru protecția muncii al Consiliului Central al Sindicatelor

În cursul desfășurării unor procese tehnologice din industrie, gazele, vaporii sau praful nociv sînt îndepărtate prin instalații de ventilație. În unele cazuri — fie din cauza neetanșeităților abia perceptibile ale aparaturii, fie din cauza operațiilor de deschidere sau de alimentare a aparatelor de scoatere și manipulare a produselor — răspîndirea unor mici cantități din aceste noxe în atmosfera locului de muncă nu poate fi complet împiedicată. Muncitorii care lucrează zi de zi în această atmosferă capătă cu timpul o obișnuință relativă față de anumite substanțe nocive și nu pot sesiza pericolul intoxicării.

Pentru a cunoaște concentrația substanțelor periculoase în atmosfera locurilor de muncă se folosesc aparatele automate cu semnalizare optică și acustică, precum și aparatele de detecție rapidă pe tuburi indicatoare, care sînt mai ușor de manevrat și nu cer cunoștințe speciale de analiză.

Aparatele de detecție rapidă sînt formate din două părți principale : tuburile de detecție indicatoare și pompa de detecție. Principiul de funcționare a acestor aparate constă în trecerea cu o viteză constantă, prin tubul de detecție, a unei anumite cantități de aer conținînd substanța nocivă de analizat. La trecerea aerului viciat prin tubul detector, umplutura acestuia se colorează pe o lungime corespunzătoare concentrației noxei în atmosferă. Aerul viciat este aspirat sau împins prin tubul detector, cu ajutorul pompelor de detecție ; din punct de vedere constructiv, acestea se împart în : pompe cu burduf, cu membrană și cu piston.

Pompe cu burduf

Trecerea aerului conținînd noxa de analizat prin tubul detector se face cu ajutorul dispozitivului de aspirație (fig. 1), a cărui parte principală este un burduf de cauciuc, în interiorul căruia este așezat un arc. Proba de gaz este luată după o prealabilă compresie a burdufului, cu ajutorul unei tije cilindrice. Gradul de întindere a burdufului este fixat cu ajutorul orificiilor de pe tija cilindrului.

În partea închisă a corpului se introduce un pahar metalic *1*, conținînd un burduf de cauciuc *2*, cu două flanșe *3*, *4* și un arc *5*, care ține întins burduful. În îndoiturile interioare ale burdufului sînt așezate inelele distanțiere, care mențin burduful întins și cu volum constant. Pe flanșa superioară *3* a burdufului este așezat un racord *6*, de care, prin intermediul unui tub de cauciuc, se leagă tubul de detecție. În centrul flanșei *3* se găsește o bucșă *7*,

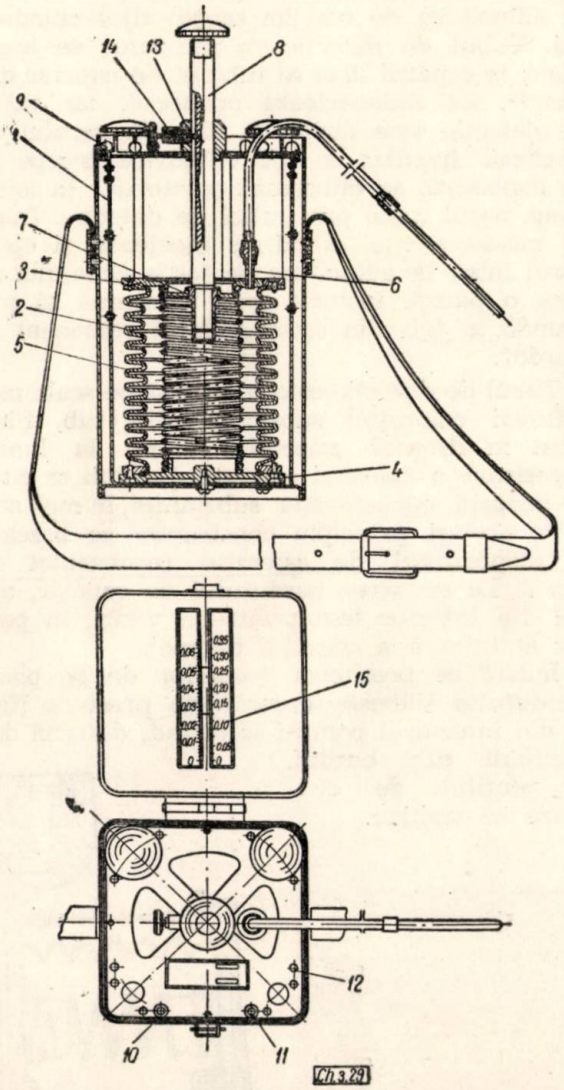


Fig. 1. Aparat sovietic universal pentru analiza gazelor U.G—1.

care dirijează funcționarea tijei cilindrice *8* a burdufului. Pe panoul superior fix *9* al aparatului sînt orificii pentru introducerea tijei cilindrice *8* și a tuburilor de absorbție, a vergelei *10*, a termometrului *11* și a tuburilor cu indicator *12*. În centrul panoului *9*, pe o bucșă fixă de ghidaj *13*, este așezat opritorul *14*, care fixează volumele de aer introduse în burduf cu

ajutorul tijei cilindrice. Tijele cilindrice au cîte două canale longitudinale, fiecare dintre ele cu două orificii ; distanţa dintre orificii determină volumul de aer absorbit. Deasupra canalelor sînt indicate, în timpul analizei, volumele de aer. Pe suprafaţa interioară a capacului aparatului se găseşte o ramă *15* pentru fixarea scalelor.

Pentru executarea analizei se îndepărtează opritorul *14*, iar tija cilindrică *8* este introdusă în bucşa *13*, astfel încît opritorul să alunece în şanţul tijei cilindrice. Prin apăsare pe tija cilindrică a burdufului, acesta se comprimă pînă cînd opritorul fixează automat volumul necesar în adîncitura de sus din şanţul tijei cilindrului. Tubul de detecţie cu indicator se leagă etanş la capătul liber al tubului de cauciuc din aparat. Se îndepărtează opritorul, iar tubul de detecţie este dirijat în direcţia aerului de analizat. Imediat ce tija cilindrică începe să se deplaseze, se eliberează opritorul. În acest timp, aerul trece prin tubul de detecţie. După ce mişcarea tijei cilindrice încetează şi opritorul intră în adîncitura de jos a canalului se face o pauză, întrucît aerul continuă să pătrundă în tub din cauza vidului remanent în burduf.

Tubul de detecţie este comparat pe scala modificării coloraţiei substanţei din tub, fiind fixat în dreptul punctului zero : la limita superioară a coloanei colorate din tub se citeşte pe scală concentraţia substanţei, în mg/l aer.

Pe acelaşi principiu constructiv se bazează şi dispozitivul de aspiraţie reprezentat în fig. 2. La apăsarea burdufului de cauciuc, aerul din interior iese printr-un ventil în partea anterioară a corpului pompei.

Îndată ce presiunea degetelor de pe placa burdufului slăbeşte, arcurile de presiune (fig. 3) din interiorul pompei se întind, datorită depresiunii din burduf, şi ventilul de evacuare se închide.

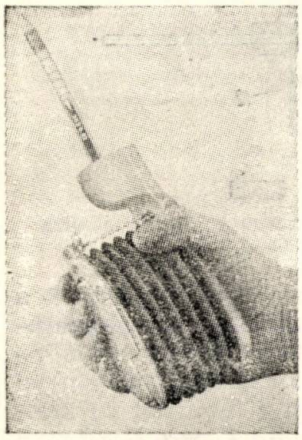


Fig. 2. Aparat Dräger model 19/31.

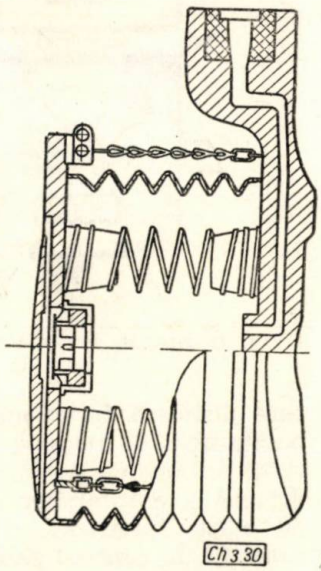


Fig. 3. Pompă cu burduf (secţiune).

În acelaşi timp, prin tubul de detecţie aşezat pe corpul pompei intră aer din încăpere. Cantitatea de aer absorbită este determinată de dimensiunile şi de ridicarea burdufului, fiind de 1 000 cm^3 la 10 destinderi. Aspirarea se consideră terminată atunci cînd lanţul de distanţă este încordat, eliminîndu-se în acest fel orice interpretare subiectivă.

În capul pompei se aşază tubul de detecţie pentru substanţa nocivă care trebuie detectată, după ce s-au rupt ambele vîrfuri. Tubul de detecţie conţine un reactiv care la acţiunea impurităţilor din aer se colorează specific. Din lungimea stratului de reacţie colorat se determină — după 10 pompări — conţinutul de gaz nociv din aer în volumul de 1 000 cm^3.

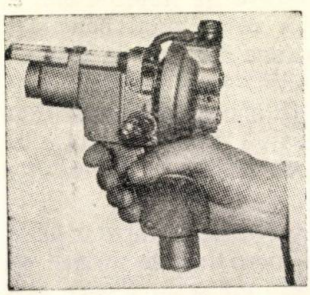


Fig. 4. Aparat Auer nr. 4751.

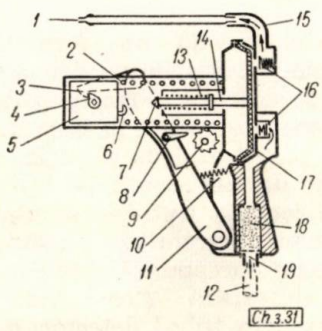


Fig. 5. Pompă cu membrană (secţiune) :

1 — fiola indicatoare ; *2* — arcul de întindere ; *3* — cîrligul de cuplare ; *4* — maneta de întoarcere ; *5* — patronul de întindere ; *6* — cîrligul de tras ; *7* — capul boltului ; *8* — cîrligul dintelui ; *9* — butonul pentru fixarea numărului de curse ; *10* — arcul de reţinere ; *11* — pîrghia de acţionare ; *12* — fiola indicatoare ; *13* — arc de reţinere ; *14* — boltul pompei ; *15* — legătura de presiune ; *16* — ventilele pompei ; *17* — membrana ; *18* — filtrul ; *19* — canalul de absorbţie.

Pompe cu membrană

Aparatul în formă de pistol (fig. 4) este o pompă cu membrană, care poate fi acţionată cu o singură mînă. Forma mînerului permite ţinerea aparatului între palmă şi degetul mare ; cu celelalte degete se acţionează pîrghia de punere în funcţiune. În partea de sus a aparatului se găseşte locaşul tubului de detecţie pe unde este împins aerul de analizat. Alături se găseşte locaşul tubului etalon. Locaşul al doilea pentru tubul indicator se află în partea de jos a mînerului, pe unde se aspiră aerul. Această parte a mînerului se deşurubează ; spaţiul liber aflat în continuare este umplut cu cărbune activ.

După membrane sînt plasate două ventile (fig. 5), unul sus — de refulare — şi altul jos — de absorbţie. Acestea sînt fixate cu ajutorul a două şuruburi, vopsite în roşu, montate la fel, dar plasate invers. Numai prin manevrarea celor două şuruburi, ambele ventile pot fi cu uşurinţă scoase pentru a fi curăţate şi puse apoi la loc. Între locaşurile ventilelor, pe cutia membranelor, este amenajat

un dispozitiv pentru ruperea vîrfurilor fiolelor indicatoare. Un buton negru, de acţionare, plasat într-o parte a aparatului, serveşte la fixarea numărului de pompări (între 1 şi 13). În partea opusă se găseşte maneta de decuplare (buton roşu), care deblochează pompa după efectuarea numărului de curse fixat.

Prin apăsarea pîrghiei de punere în funcţiune a mînerului se întind două arcuri, care acţionează alternativ : primul strînge membrana care absoarbe aerul, iar al doilea o apasă pentru refularea aerului. Astfel, la fiecare cursă se pompează o cantitate egală de aer (50 cm^3), la o presiune constantă. Pîrghia de punere în funcţiune rămîne contractată atîta timp cît durează procesul de pompare ; după aceea, pîrghia se întoarce în poziţia iniţială şi poate fi din nou acţionată, pînă la atingerea numărului de pompări fixat. Înainte de o nouă măsurare, pîrghia de punere în funcţiune este readusă în poziţia iniţială prin acţionarea manetei de decuplare.

Pompe cu piston

Aparatul se compune dintr-o pompă de aer cu capacitatea de 50 cm^3, un tub indicator conţinînd reactivi — care sub acţiunea oxidului de carbon din aer îşi schimbă culoarea — şi o scală etalon, cu 6 gradaţii diferit colorate şi numerotate, care corespund diferitelor concentraţii ale oxidului de carbon.

Pompa de detecţie (fig. 6) este compusă dintr-un cilindru metalic, închis cu un piston, cu ajutorul unui angrenaj cu şurub fără sfîrşit, acţionat manual. Prin manevrarea acestui angrenaj, care mişcă pistonul, pompa absoarbe prin tubul indicator aer din atmosfera înconjurătoare. Concentraţia oxidului de carbon în aer este determinată prin compararea culorii obţinute pe tub cu culoarea gradaţiilor de pe scala aparatului.

Dacă în aer se află oxid de carbon în concentraţii slabe şi reactivul din tubul indicator nu se colorează suficient, operaţia se repetă de 2—5 ori. Determinarea oxidului de carbon în aer cu acest aparat are precizia între 0,001—0,1% CO.

În exploatare, pompele de detecţie prezentate au o mare precizie de măsurare. La trecerea cu o viteză egală de curgere a unor cantităţi egale de aer, construcţia lor asigură dozarea cantitativă a diferitelor gaze sau vapori.

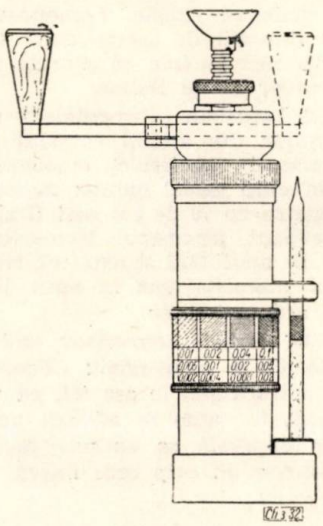


Fig. 6. Detector de CO tip Chirana.

Cu ajutorul acestor pompe pot fi luate probe de aer viciat din locurile de muncă cele mai dificile ; de asemenea, ele pot fi întrebuinţate şi pentru descoperirea neetanşeităţilor în conducte şi aparatură.

Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al Consiliului Central al Sindicatelor, în colaborare cu Fabrica de mase plastice Bucureşti, se ocupă de realizarea unei pompe de detecţie model, care va fi dată în exploatare Inspecţiei tehnice de stat pentru protecţia muncii şi marilor întreprinderi.

250 DE ANI DE LA NAȘTEREA LUI MIHAIL LOMONOSOV

Se împlinesc 250 de ani de la nașterea lui Mihail Lomonosov. Savant erudit cu preocupări multiple, Lomonosov face parte dintre acei oameni de știință a căror operă aparține întregii umanități.

După ce termină Universitatea din Petersburg, Lomonosov pleacă în străinătate, de unde se întoarce în anul 1741. Din acest an, Lomonosov se dedică unei activități științifice multilaterale în cadrul Universității din Petersburg.

La întoarcerea sa în Rusia, în anul 1741, Lomonosov emite teoria atomistă. El formulează ideea fundamentală pentru chimie a „elementului" chimic, adică a substanțelor chimice simple. Lomonosov deosebește „elementele" (atomii) de „corpusculi" (molecule). În acest fel este neîndoielnic că marele savant rus a fost un precursor al lui Dalton.

Recunoscînd însușirea „elementelor" asemănătoare, adică a atomilor din același element chimic, de a forma „corpusculi" (molecule) omogeni, Lomonosov anticipează în chip genial ipoteza moleculară formulată de Avogadro cu 70 de ani mai tîrziu. Tot Lomonosov a prevăzut fenomenul izomeriei, determinat empiric abia în anul 1823 și explicat teoretic cu ajutorul ipotezei atomiste abia în anul 1872, adică cu peste 100 de ani mai tîrziu.

În anul 1748, Mihail Lomonosov emite legea conservării materiei și a energiei : „Toate schimbările ce au loc în natură sînt în așa fel, că atîta cît se ia de la un corp, tot atîta se adaugă unui alt corp... Această lege generală se extinde asupra regulilor mișcării, deoarece un corp care mișcă prin forța sa alt corp, pierde tot atîta forță cît îi dă celuilalt care capătă mișcarea de la el".

Cu 17 ani înaintea lui Lavoisier, în anul 1756, Lomonosov explică fenomenul arderii, contestînd părerile lui Robert Boyle.

Marele savant rus este fondatorul chimiei fizice, pe care o definește ca fiind „știința care explică pe baza tezelor și a experiențelor fizicii ceea ce se petrece în corpurile compuse în urma operațiilor chimice".

În fizică, Lomonosov a susținut, împotriva teoriei „termogenului" — care domină fizica secolului al XVIII-lea — ideea naturii mecanice a căldurii și, în legătură cu aceasta, ideile molecular-cinetice despre gaze.

În lucrarea sa *„Reflecții cu privire la cauzele căldurii și frigului"* (1747), Lomonosov a dovedit că, de fapt, căldura se reduce la mișcarea „particulelor imperceptibile". El a explicat, din punct de vedere al teoriei molecular-cinetice, elasticitatea aerului, fenomenele de evaporare care au loc în urma separării particulelor de suprafața lichidului.

Aplicînd teoria atomistă în fizică, Lomonosov anticipează principiile I și III ale termodinamicii, găsite abia în secolul al XIX-lea.

În ceea ce privește originea petrolului, Lomonosov emite propria sa teorie, și anume că acesta s-a format din plante prin stratificări geologice.

Lomonosov a avut o concepție materialistă asupra lumii, concepție care însă nu a putut depăși limitele mecanicismului contemporan.

Fizician și chimist, istoric și filosof, Lomonosov a făcut parte dintre acei oameni de știință ale căror nume s-au eternizat.

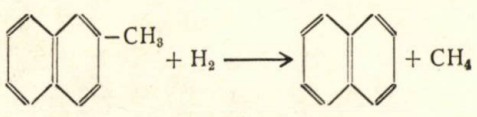
INFORMAȚII ECONOMICE

ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE ALE OBȚINERII NAFTALINEI PE CALE PETROCHIMICĂ

În ultimii ani se constată o creștere considerabilă a cererilor de naftalină pe plan mondial, datorită îndeosebit producției sporite de anhidridă ftalică, care consumă aproximativ 80% din totalul naftalinei obținute pe plan mondial. Dacă pînă la sfîrșitul anului 1960 producția de naftalină folosea drept sursă de materie primă exclusiv gudronul de cărbune, în ultimii 2—3 ani s-au efectuat numeroase cercetări în scopul de a se găsi posibilitatea obținerii naftalinei din anumite fracțiuni petroliere. Paralel cu aceste cercetări, tot pentru a se înlocui cel puțin parțial naftalina, s-a folosit *o*-xilenul ca materie primă la fabricarea anhidridei ftalice. Această soluție este însă oarecum limitată de randamentele mai scăzute care se realizează la procedeul din *o*-xilen, precum și de condițiile de lucru mai grele. Totuși, și în prezent se prevede construirea de noi instalații pentru anhidrida ftalică, pornind de la *o*-xilen.

În ceea ce privește obținerea naftalinei pe cale petrochimică, se deschid perspective interesante prin aplicarea procesului de hidrodezalchilare. Acest proces folosește drept materii prime pentru obținerea naftalinei, alchilnaftalinele existente în diferite fracțiuni petroliere și îndeosebi fracțiunile de benzină rezultate de la cracarea catalitică.

Principiul care stă la baza noului proces este o reacție de hidrodezalchilare a metilnaftalinelor :



Reacția se poate desfășura numai termic sau catalitic. Ultima variantă prezintă o serie de avantaje pentru instalațiile industriale, deoarece dă posibilitatea de a lucra la temperaturi mai coborîte și de a executa mai rapid hidrogenarea. Se reduce astfel într-o proporție considerabilă producerea unor reacții secundare de degradare a materiei prime, care ar furniza produse de condensare policiclice și gudroane.

Pentru realizarea reacției de hidrodezalchilare au fost propuși o serie de catalizatori : oxidul feric sau cel de crom activați cu alcalii, nichelul sau cobaltul pe diverși suporți, un amestec de NiO și Cr_2O_3 pe suport de alumină, clorura ferică, amestecul de oxid de crom și alumină, respectiv oxid de molibden și alumină.

Parametrii de bază ai procesului, reprezentați schematic în fig. 1, sînt : temperatura de lucru, presiunea hidrogenului și conversia pe o trecere prin reactor.

Creșterea temperaturii de reacție — pînă la 575°C — favorizează conversia. În același timp însă se constată o formare mai abundentă de gaze, de gudroane, precum și o creștere a consumului de hidrogen. Ca urmare, pentru a se asigura o mai bună selectivitate a procesului, se lucrează la temperaturi mai scăzute, chiar dacă aceasta se face pe seama randamentului final. Conversia este funcție și de presiune, ea atingînd un maximum la o presiune a hidrogenului de aproximativ 56—56,5 kg/cm^2. La presiuni mai joase dezalchilarea se realizează incomplet, în schimb, la presiuni mai ridicate se formează cantități din ce în ce mai mari de produse hidrogenate.

Materia primă care se poate folosi într-o instalaţie industrială nu trebuie să îndeplinească condiţii speciale de puritate. Alimentarea unei instalaţii se poate face cu fracţiuni de la cracarea catalitică, care prezintă un anumit conţinut de metilnaftaline. Pentru a se evita pierderile datorite descompunerii com-

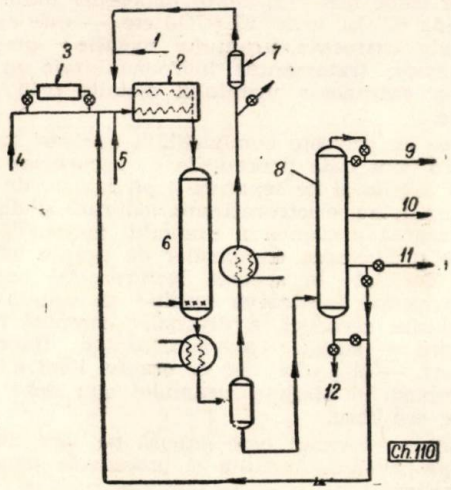


Fig. 1. Schema tehnologică a procesului de obţinere a naftalinei prin hidrodezalchilare:

1 — H_2 proaspăt; *2* — încălzitor; *3* — extractor; *4* — alimentare aromate; *5* — alimentare gazolină; *6* — reactor; *7* — demetanizare; *8* — coloana de fracţionare; *9* — gazolină; *10* — naftalină brută; *11* — metilnaftalină brută; *12* — reziduu.

ponenţilor aromatici din amestecul de reacţie, în condiţiile de temperatură existente, procesul se execută în două faze. În prima fază materia primă este supusă unei hidrocracări în condiţii mai blînde, folosindu-se de exemplu un catalizator de oxid de crom pe suport de alumină. Din această primă fază, în care se petrec îndeosebi reacţii de aromatizare, se obţin benzine cu cifră octanică ridicată, precum şi fracţiuni mai grele, bogate în aromate; acestea sînt apoi hidrodezalchilate în condiţii mai severe la naftalină în faza a doua.

Folosind drept materie primă o fracţiune care conţine 29% greutate naftalină potenţială, se ajunge printr-un proces în două faze la un produs final cu un conţinut de 19,2% naftalină, adică 65% din randamentul teoretic. În acelaşi timp se obţine o fracţiune în proporţie de 54% volum faţă de materia primă cu o cifră octanică de 90—98%.

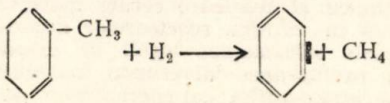
Produsul finit — naftalina — se caracterizează printr-un conţinut foarte redus de sulf, azot şi insolubile în benzen, avînd un punct de topire care atinge 78°C. Caracteristicile naftalinei petrochimice sînt bune dacă se ia în considerare faptul că pentru fabricarea anhidridei ftalice este necesară o naftalină cu un conţinut redus de sulf şi cu punctul de topire cuprins între 76—79°C.

Din datele publicate pînă în prezent rezultă că primele instalaţii industriale de fabricare a naftalinei prin hidrodezalchilare vor intra în funcţiune încă în cursul anului 1961. Capacitatea totală a instalaţiilor prevăzute este de circa 150 000 t naftalină/an. Pentru fiecare unitate în parte, capacităţile de producţie variază între 23 000—45 500 t/an.

Investiţia totală pentru o instalaţie de naftalină prin hidrodezalchilare, a cărei capacitate este de 45 000 t/an, se ridică la 7,2 milioane ruble noi, ceea ce revine la o investiţie specifică de 158 ruble noi/t *.

Preţul de vînzare a naftalinei petrochimice este apreciat, pentru produsul obţinut în primele instalaţii industriale ce vor fi date în funcţiune, la 120—127 ruble noi/t. În anul 1962 se prevede o scădere a acestui preţ pînă la circa 100 ruble noi/t. Menţionăm că în prezent preţul de vînzare a naftalinei obţinute din gudroanele de cărbune este în medie de 120 ruble noi/t.

Din cele expuse rezultă destul de limpede avantajele tehnice şi economice pe care le prezintă obţinerea naftalinei pe cale petrochimică, mai ales acolo unde necesarul de naftalină nu mai poate fi acoperit de sursele carbochimice. Procedeul de hidrodezalchilare poate prezenta importanţă şi pentru industria petrochimică din ţara noastră, dacă ne referim şi la faptul că permite nu numai obţinerea de naftalină, dar şi obţinerea de benzen din toluen. Această reacţie este asemănătoare cu aceea care se petrece la metilnaftalină:



Spre deosebire de procedeul care conduce la naftalină, în cazul obţinerii benzenului prin hidrodezalchilare este necesară folosirea unei materii prime pure. Condiţiile de lucru sînt similare cu acelea aplicate la obţinerea naftalinei. Drept catalizatori se recomandă folosirea oxidului de molibden sau a molibdatului de cobalt activat. Pentru a se preveni o metanizare excesivă şi otrăvirea rapidă a catalizatorilor, se introduc în reacţie cîte doi moli abur pentru fiecare mol de toluen. Randamentele atinse la obţinerea benzenului prin hidrodezalchilare sînt de 95—97% faţă de teorie.

În prezent se prevede construirea unor instalaţii pentru obţinerea benzenului după acest nou procedeu, care să totalizeze o capacitate de 365 milioane l benzen/an. Prima instalaţie de acest tip, avînd o capacitate de 64 milioane l benzen/an, a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1960.

Trebuie însă subliniat faptul că hidrodezalchilarea, ca procedeu industrial pentru obţinerea benzenului, este aplicabilă din punct de vedere economic numai dacă între preţul de vînzare al benzenului şi cel al toluenului este o diferenţă apreciabilă în favoarea benzenului.

BIBLIOGRAFIE

1. Jurnal Vses. Him. Obs. „D. I. Mendeleeva", nr. 1, 1961, p. 81—87.
2. Oil, Paint, Drug Reporter, nr. 6, 1960, p. 5.
3. Congresul Mondial al Petrolului, vol. IV, 1959, p. 17.
4. Chem. Age, nr. 1, 1961, p. 145.
5. L'industrie chimique et le phosphate, nr. 2, 1961, p. 51.

* Raportul considerat între valute este cel publicat în U.R.S.S., în luna decembrie 1960: 90 copeici = 1 dolar.

L. Dobrescu:

TEHNICA REACTOARELOR NUCLEARE

Bucureşti, Editura Academiei R.P.R., 548 pag., 328 fig., 169 tabele, 2 anexe.

Energia nucleară va fi în viitor principala sursă de echilibrare a balanţei energetice a ţării noastre, deoarece resursele clasice de energie nu vor mai putea satisface creşterea consumului. Etapa în care această energie va interveni cu o pondere importantă în balanţa energetică a ţării este condiţionată în special de îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici ai centralelor nucleare.

Introducerea energiei nucleare necesită o îndelungată perioadă de formare a personalului tehnico-inginerese de proiectare, construcţie şi exploatare pentru centralele nucleare, cît şi pentru industriile anexe. Pe linia pregătirii acestui personal este îndreptată şi lucrarea „Tehnica reactoarelor nucleare", apărută la sfîrşitul anului 1960.

Lucrarea scoate în evidenţă proprietăţile fizice, mecanice, chimice şi nucleare cerute materialelor care se utilizează în tehnica reactoarelor nucleare şi descrie procesele tehnologice legate de extracţia, purificarea şi prelucrarea diverselor materiale. Pentru înţelegerea importanţei caracteristicilor pe care trebuie să le posede anumite materiale folosite în condiţiile speciale din reactoarele nucleare sînt prezentate în această lucrare noţiunile de bază necesare urmăririi procesului de fisiune şi fuziune şi funcţionării reactoarelor nucleare.

Lucrarea este valoroasă, reuşind să sintetizeze şi să prezinte într-un mod unitar cunoştinţele legate de tehnologia de extracţie, purificare şi prelucrare a materialelor folosite în tehnica reactoarelor. În acest scop, autorul a cercetat şi studiat mai mult de 1 000 publicaţii şi articole, din care 334 sînt menţionate în bibliografie.

Aşa cum arată şi autorul, cartea are scopul de a informa pe cititori asupra realizărilor obţinute în diversele ramuri ale tehnologiei preparării materialelor pentru reactoarele nucleare; ea nu cuprinde formule de proiectare sau de preparare. Numărul foarte mare de scheme, diagrame şi tabele dă însă posibilitatea celui care studiază lucrarea să desprindă caracteristicile procesului tehnologic schiţat în comparaţie cu cele ale unor procese similare cunoscute.

Lucrarea este împărţită în două părţi. Prima parte — care cuprinde circa 30% din volumul lucrării — tratează problemele teoretice ale obţinerii energiei nucleare şi proprietăţile materialelor nucleare. În partea a doua sînt prezentate procedeele de extracţie, purificare şi prelucrare a materialelor nucleare.

După o scurtă introducere în cadrul cap. I, următoarele patru capitole tratează succint teoria structurii atomului şi a nucleului şi teoria obţinerii energiei nucleare prin fuziune şi fisiune şi reproducerea materialelor fisionabile. Cap. IV analizează construcţia reactoarelor nucleare, prezentînd părţile constitutive ale unui reactor nuclear, diferite tipuri de reactoare nucleare şi caracteristicile acestora.

Cap. V — care ocupă mai mult de 50% din această primă parte a lucrării — prezintă materialele utilizate în reactoarele nucleare: combustibili, moderatoare etc., insistînd asupra condiţiilor pe care acestea trebuie să le îndeplinească pentru a putea fi utilizate în fizica nucleară.

În partea a doua, după o scurtă prezentare a consideraţiilor generale asupra fabricării şi prelucrării materialelor folosite in reactoarele nucleare, se tratează (în cap. VII—XV) problemele legate de procesele tehnologice de fabricare şi prelucrare a materialelor utilizate în tehnica reactoarelor nucleare; sînt date schemele tehnologice, schiţele şi descrierea instalaţiilor respective, diagramele de echilibru şi, în unele cazuri, şi formula de lucru.

Cap. VII se ocupă de extracţia şi prelucrarea materialelor fertile, indicînd proprietăţile fizico-chimice şi nucleare ale uraniului 238 şi toriului. După menţionarea celor mai răspîndite minereuri uranifere — pehblenda (U_3O_8), uranitul (UO_2) etc. — este explicată tehnologia extracţiei uraniului metalic: prepararea minereurilor, tratamentul hidrometalurgic al minereului şi extragerea uraniului metalic prin diferite procedee.

În ceea ce priveşte combustibilii nucleari „arşi" în reactoare, sînt date procedeele de recuperare a plutoniului produs şi de separare a produselor de fisiune prin zgurificare, electrorafinare, iodurare şi dizolvare.

Prelucrarea mecanică a uraniului metalic şi fabricarea şi prelucrarea compuşilor de uraniu este examinată detaliat în această lucrare. De asemenea, este prezentată fabricarea oxizilor de uraniu pentru combustibilii ceramici, a diverşilor compuşi pe bază de uraniu — sulfat, carbonat, azotat, fluorură de uranil etc. — şi a aliajelor de uraniu. Pentru o parte din compuşii şi aliajele uraniului sînt date diagramele de echilibru.

Prepararea toriului este expusă pe larg, fiind indicate proprietăţile toriului şi procedeele tehnologice de preparare.

Separarea şi prelucrarea materialelor fisionabile — U_{235}, U_{233} şi Pu_{239} — este amănunţit tratată în cap. VIII. Astfel, sînt descrise procedeele de separare a izotopului U_{235} din uraniu natural prin difuzie gazoasă, difuzie termică, separare electromagnetică şi centrifugare. Pentru separarea Pu_{239} din uraniu iradiat sînt prezentate metodele de separare care au dat cele mai bune rezultate: precipitare, schimb de ioni, solvenţi, distilare fracţionată, pirometalurgie şi electrometalurgie. Cu privire la metodele de separare prin solvenţi sînt explicate: procedeul „Redox" cu hexonă, procedeul „Purex" cu TBP (tributil fosfat), procedeul „TTA" cu tenoil-trifluoroacetonă etc. Cele mai utilizate metode de separare a uraniului 233 — schimburi de ioni, cristalizări succesive, precipitare, solvenţi organici, separare piromagnetică — sînt expuse pe larg.

Procedeele de evacuare şi depozitare a reziduurilor radioactive lichide, solide şi gazoase de la instalaţiile de prelucrare a combustibilului nuclear formează cuprinsul cap. IX, iar problemele de tehnica securităţii sînt tratate în cap. X.

Prelucrarea materialelor moderatoare folosite în reactoare pune tehnicii moderne probleme dificile. Cap. XI tratează aceste probleme, prezentînd principalele procese tehnologice de extracţie şi prelucrare. O atenţie deosebită a fost dată fabricării apei grele prin procedeele: schimburi de ioni, distilarea sau electroliza apei naturale şi distilarea hidrogenului lichid.

Proprietăţile fizice, chimice şi nucleare ale grafitului natural şi sintetic şi ale beriliului sînt date sub formă de diagrame şi tabele.

Cap. XII tratează extracţia şi prelucrarea materialelor utilizate ca agenţi termici de răcire. Sînt descrişi pe scurt agenţii termici lichizi şi gazoşi: heliul, aerul, bioxidul de carbon, apa uşoară şi apa grea. Dintre metale sînt examinate cele cu punct de fuziune mai coborît şi cu proprietăţi fizice, chimice şi tehnologice corespunzătoare condiţiilor din reactoarele nucleare. Pentru bismut şi litiu se indică, sub formă de tabele, proprietăţile fizico-chimice. Sînt explicate procedeele pirometalurgice şi hidrometalurgice folosite pentru extragerea bismutului din minereurile sale sau din reziduurile de la rafinarea plumbului. Pentru obţinerea bismutului de mare puritate pentru reactoarele nucleare sînt expuse două metode de purificare: rafinarea hidrometalurgică şi purificarea cristalofizică.

Sînt indicate metodele de purificare a sodiului şi potasiului în vederea obţinerii calităţii cerute în reactoarele nucleare.

Capitolul următor este consacrat extracţiei şi prelucrării materialelor care intră în construcţia reactoarelor nucleare: aluminiul, oţelul inoxidabil şi — mai pe larg — titanul, vanadiul şi zirconiul, ale căror proprietăţi şi tehnologii de extragere sînt mai puţin cunoscute.

Extracţia şi prelucrarea materialelor folosite pentru controlul şi reglarea reactoarelor sînt prezentate în cap. XIV. Sînt analizate proprietăţile fizice, chimice, nucleare şi procedeele de extragere şi prelucrare a borului, cadmiului şi hafniului; sînt descrise proprietăţile şi tehnologia pămînturilor rare, care datorită secţiunilor efective mari de absorbţie sînt indicate pentru utilizarea ca materiale de reglare sau ca protecţie biologică împotriva acţiunii neutronilor (gadoliniul, samariul, europiul, disprosiul, erbiul, tuliul).

Ultimul capitol se ocupă de materialele pentru confecţionarea ecranelor de protecţie biologică, referindu-se în special la betoane şi hidruri.

Lucrarea este de nivel superior, adresîndu-se în special personalului tehnico-ingineresc care se ocupă de problemele chimice şi metalurgice legate de prepararea materialelor şi combustibililor nucleari şi — într-o măsură mai redusă — energeticienilor. Prin forma de expunere, lucrarea este accesibilă şi altor specialităţi, ca şi personalului tehnic care dispune de noţiunile corespunzătoare de chimie, matematică şi fizică.

Conf. I. A. BADEA şi ing. C. WLEZEK

N. Ionescu:

TEHNOLOGIA AMONIACULUI, A ACIDULUI AZOTIC ŞI A ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU AZOT

Volumul este consacrat industriei azotului — sector de mare importanţă în economia ţării noastre, aflat în continuă dezvoltare. Prin modul de prezentare, lucrarea are un oarecare caracter de noutate şi este utilă ca manual şcolar.

Înşiruirea capitolelor este logică; ele tratează despre amoniac, acid azotic şi îngrăşăminte cu azot, şi se ocupă în special de problemele de tehnologie, dovedind o temeinică documentare şi o justă interpretare.

Lucrarea merită atenţie specială pentru că explică cu multă claritate construcţia şi funcţionarea principalelor aparate folosite în fiecare fază de fabricaţie. Este descris modul de conducere a proceselor tehnologice; în fiecare capitol sînt cuprinse noţiuni de tehnică a securităţii muncii şi de întreţinere a utilajelor.

Cartea este actuală pentru fiecare sector al industriei azotului, deoarece indică şi modul cum se aplică tehnica nouă în instalaţiile moderne.

„Tehnologia amoniacului, acidului azotic şi a îngrăşămintelor cu azot" este de real folos pentru pregătirea tinerelor cadre de tehnicieni specialişti în industria chimică de bază în ţara noastră.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
nr. 3/1960
Editura Academiei R.P.R.

Nr. 3/1960 al revistei Studii şi cercetări de chimie cuprinde o serie de interesante comunicări originale.

Analizînd *„...descompunerea termică a metanului în condiţii dinamice"*, la presiune atmosferică şi 950—1 145°C, acad. I. G. Murgulescu şi I. A. Schneider confirmă că descompunerea termică a metanului decurge după două procese în paralel, dintre care primul duce la formarea de acetilenă, iar al doilea la formarea de carbon şi hidrogen. Sînt indicate condiţiile formării abundente de hidrocarburi aromatice.

În comunicarea *„Asupra numerelor de transport în săruri topite"*, acad. I. G. Murgulescu şi Letiţia Marta ajung la concluzia că metodele cunoscute pentru determinarea numerelor de transport nu sînt generale, posibilitatea aplicării lor depinzînd de proprietăţile şi comportarea la topire a sării de studiat. O metodă care pare să uşureze măsurătorile numerelor de transport la sărurile topite este bazată pe utilizarea izotopilor radioactivi.

În articolul *„Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor binare de săruri topite"*, acad. I. G. Murgulescu şi D. I. Marchidan se ocupă de determinarea activităţii termodinamice în sistemul $PbCl_2$+KCl din pile de concentraţie.

În ciclul *„Relaţii între conductibilitatea electrică şi gradul de dispersie a coloizilor liofili"*, E. Angelescu — membru corespondent al Academiei R.P.R. — şi M. Radu prezintă nota V — *„Conductibilitatea electrică a sistemului: stearat de* Na + *palmitat de* Na — *apă — o-crezol, în domeniul de trecere de la sol la gel şi invers"*.

În comunicarea *„Studiul complexului albastru obţinut din catalază, hemină sau sulfat feros, cu benzidină, în prezenţa apei oxigenate, prin infraroşu, izotopi radioactivi şi microscopie electronică"*, D. A. Isăcescu — membru corespondent al Academiei R.P.R. — D. Stefănescu şi V. Ursu dovedesc existenţa fierului şi participarea heminei, respectiv hemin-proteinei în formarea complecşilor albaştri. Tot D. A. Isăcescu şi colaboratorii publică o lucrare despre *„Cromatografia pe hîrtie în urmărirea reacţiei dintre catalază, hemină sau sulfat feros (clorura ferică) cu benzidină şi* H_2O_2*"*.

S. Sternberg şi L. Marta prezintă *„O metodă de determinare a căldurilor de topire la sărurile anorganice"*.

În comunicarea *„Despre analiza cromatografică a unor amestecuri de gaze"*, I. A. Schneider studiază influenţa diverşilor factori asupra separării cromatografice a unor amestecuri de gaze compuse din metan, acetilenă, etilenă şi etan.

În ciclul *„Studii în domeniul furfurolului"*, sub semnătura lui S. D. Păucescu, este publicată nota XX — *„Reacţia Cannizzaro heterogenă mixtă furfurol-formaldehidă"*. Comunicarea citată se ocupă de importanţa şi rolul esenţial al echilibrelor în mecanismul reacţiei Cannizzaro heterogene mixte.

În ciclul de comunicări *„Proprietăţi fizico-chimice ale organosolurilor stearaţilor de aluminiu, calciu şi magneziu"*, Y. Davidescu studiază viscozitatea acestor săruri. Ţinînd seamă de faptul că ţara noastră este producătoare de acizi graşi sintetici, ar fi indicat ca studiul să se facă pe săpunurile metalice ale acestor acizi.

L. Szabó semnează o comunicare privind *„Concentrarea radonului şi a radiului metalic în apele minerale de la Slănicul Moldovei"*.

În cadrul ciclului *„Reacţiile carbonililor metalici"*, M. Almaşi şi colaboratorii se ocupă de cinetica reacţiilor dicobaltoctacarbonilului cu unii derivaţi acetilenici, de mecanismul formării esterilor acrilici din acetilenă, carbonil de nichel, monooxid de carbon şi alcooli, de mecanismul reacţiilor carbonililor metalici. Tot M. Almaşi şi L. Szabó comunică, în ciclul *„Obţinerea directă a alcoolilor din olefine, oxid de carbon şi hidrogen"*, nota IV — *„Despre mecanismul formării hidrocarbonilului de cobalt"*.

Revista mai publică comunicările lui Gh. Ciuhandu şi M. Rocsin: *„O nouă reacţie de culoare pentru recunoaşterea hidrogenului antimoniat"* şi Gh. Baiulescu şi A. Kriza: *„Determinarea gravimetrică a Zr cu oranj II"*.

G. M. Pancekov, I. M. Kolesnikov: **Alchilarea toluenului cu propilenă pe alumosilicat folosit drept catalizator.** *Jurnal obscei himii, nr. 11/1960, p. 3846.* Se ştie că metil-izopropilbenzenii (cimenii) se

pot utiliza la fabricarea acizilor ftalici prin oxidarea lor.

Autorii au pus la punct o metodă accesibilă de obținere a cimenilor prin alchilarea toluenului cu propilenă în prezență de alumosilicat, în următoarea compoziție (în %) : Al_2O_3 : 14,01 ; SiO_2 : 84,66 ; Na_2O : 0,36; Fe_2O_3: 0,13; CaO: 0,60 și urme de Zn și MgO.

Sînt redate condițiile de temperatură, raport molar propilenă: toluen și viteza volumară pentru o conversie de 77% a propilenei în produs util.

N. R. Bursian, G. N. Maslianski: **Studiul transformării ciclohexanului pe catalizator de molibden.** *Jurnal obscei himii, nr. 11/1960, p. 3702.* Printre actualele procedee industriale de aromatizare a produselor petrolifere, cele care se realizează cu catalizator de molibden (MoO_3/Al_2O_3) ocupă un loc important.

Autorii au stabilit că sub acțiunea catalizatorului amintit și în prezență de hidrogen, la presiunea de 10—40 at și la temperatura de 455—495°C, ciclohexanul suferă două feluri de transformări : se hidrogenează la benzen și se izomerizează la metilciclopentan.

Raportul cantitativ dintre benzen și metilciclopentan variază în raport cu creșterea conversiei, iar mărirea presiunii hidrogenului determină scăderea formării benzenului și în același timp creșterea vitezei de formare a metilciclopentanului.

A. P. Karnauhov, A. V. Kiselev: **Cu privire la teoria structurii corpusculare a adsorbanților. II. Adsorbția polimoleculară în adsorbanți poroși.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 10/1960, p. 2146-2155.* Autorii studiază procesul de adsorbție polimoleculară în sisteme formate din particule sferice, pentru cazul absenței unei condensări capilare. Pentru comparație se studiază același proces la sistemul cu capilare cilindrice și se stabilește variația adsorbției funcție de caracteristicile geometrice ale adsorbanților corespunzători.

S-a studiat variația suprafeței peliculei de azot adsorbit în funcție de presiunea azotului, în cazul unui sistem format din particule sferice de silice de dimensiuni diferite, avînd raza de 50, 100 și 200 Å, fiecare particulă fiind în contact cu 0, 2, 3, 4, 6, 8 sau 12 particule vecine. Autorii constată că pentru numere de contact mici (0, 2, 3), suprafața peliculei crește cu creșterea presiunii, iar în cazul unor numere de contact mari, suprafața peliculei scade.

S-au determinat izotermele adsorbției polimoleculare a azotului pentru diferitele sisteme studiate. Forma izotermei depinde atît de natura adsorbantului, cît și de factori geometrici (forma și dimensiunile porilor).

A. V. Storonkin, M. M. Șulț: **Unele probleme ale termodinamicii sistemelor eterogene cu mai multe componente. II. Relația dintre variațiile potențialelor chimice ale componentelor și variațiile izoterm-izobare ale compoziției fazelor.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 10/1960, p. 2167—2173.* Se examinează variația potențialelor chimice și a presiunii parțiale a componentelor la modificări izoterm-izobare ale compoziției sistemelor eterogene cu mai multe componente. Problema este studiată mai întîi pentru cazul sistemelor ternare bifazice, iar ulterior se discută cazul sistemelor cu un număr arbitrar de componente.

S-au stabilit condițiile pentru obținerea valorilor maxime ale potențialelor chimice și presiunilor parțiale ale componentelor în sistemele considerate.

I. D. Tomașov, R. M. Altovski: **Studiul mecanismului coroziunii electrochimice a titanului. II. Coroziunea și pasivitatea titanului în soluții de acid clorhidric în prezența ionilor de platină, cupru și fier.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 10/1960, p. 2268—2274.* Autorii au studiat acțiunea ionilor de platină, cupru și fier asupra coroziunii și comportării electrochimice a titanului în soluție de acid clorhidric 15%, la 25°C. Rezultatele obținute arată că deplasarea potențialului metalului în sens pozitiv în condițiile experimentale se datorează ușurării procesului catodic și deci pasivării anodice a suprafeței titanului. Cationii metalelor nobile ușurează procesul catodic, atît prin acțiunea lor depolarizantă cît și prin faptul că metalele nobile depuse formează regiuni catodice mai eficiente. Cationii metalelor comune, dar care pot exista în mai multe trepte de valență, accelerează reacția catodică doar prin acțiunea lor depolarizantă.

B. A. Arbuzov, M. K. Saikina: **Studiul reacției de izomerizare a esterilor acizilor alchilarsinici prin metoda termografică.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 10/1960, p. 2344—2346.* Reacția de izomerizare a esterilor acizilor alchilarsinici decurge, la încălzire, astfel : $RAsO(OR)_2 \rightarrow As(OR)_3 + AsO(OR)_3$.

Studiul termografic al acestei reacții de izomerizare a arătat că procesul este exoterm și are loc într-o singură fază.

Reacția a fost studiată la următorii compuși : $CH_3AsO(OCH_3)_2$, $CH_3AsO(OC_2H_5)_2$, $C_2H_5AsO(OC_2H_5)_2$.

Izomerizarea acestor substanțe are loc la 225, 234 și respectiv la 235°C. De aici rezultă că creșterea catenei radicalului micșorează tendința substanței de a se izomeriza.

Z. A. Alizade: **Tautomeria oxid-enol.** *Jurnal fiziceskoi himii, vol. 34, nr. 10/1960 p. 2284—2288.* Pentru a explica mecanismul unor reacții de oxidare pe baza produșilor finali obținuți, diferiți autori au susținut existența unei tautomerii oxid-enol (de exemplu, la oxidul trimetiletilenei, la oxidul de propilenă). Pornind de la faptul că oxidul trimetiletilenei nu a fost izolat, precum și de la faptul că nu se cunoaște nici un caz de transformare a formei enolice în oxizi, autorul a cercetat problema oxidînd oxizi de olefine cu hipoclorit de calciu, clorură ferică și urmărind reacția acestor oxizi de olefine cu sodiu metalic, iod etc. Generalizînd rezultatele obținute, autorul ajunge la concluzia că oxizii de olefine nu se pot enoliza și, prin urmare, nu există o astfel de tautomerie.

„REVISTA DE CHIMIE" – organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. – Redacția : București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și casieria : str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu – Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

1955

Produse chimice — Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă:
● Oxid de zinc calitatea I-a ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice 1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83 % se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotipie-aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **SOLEX** **BUCUREȘTI**

LIVREAZĂ:

— Amoniac anhidru şi soluţie 25%
— Acid azotic 98%
— Azotat de amoniu
— Uree
— Acid sulfuric tehnic, oleum 20% şi acid sulfuric de acumulatori
— Nitroceluloză pentru lacuri
— Ampora — material poros pentru izolări acustice şi termice
— Clei „Urelit“ } adezivi sintetici pentru panele, placaje şi plăci aglomerate din lemn
— Clei „Urefor“ }

COMBINATUL CHIMIC „I.V.STALIN“

ORAŞUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

UTILAJE PENTRU LABORATOARE CHIMICE ŞI RADIOCHIMICE

ILM LABOR

LABORTECHNIK ILMENAU

Mobilier de laborator

Celule incandescente

Aparatură pentru lucrări cu izotopi

Maşini moderne electronice de agitat

Cernătoare vibratoare electromagnetice cu site de control granulometric

*p*H--metre

Cromatografe pentru geze după metoda Janak

Agitatoare magnetice

Pompe de vid cu 1 şi 2 trepte pînă la 30 m^3/h

Vacuummetre etc.

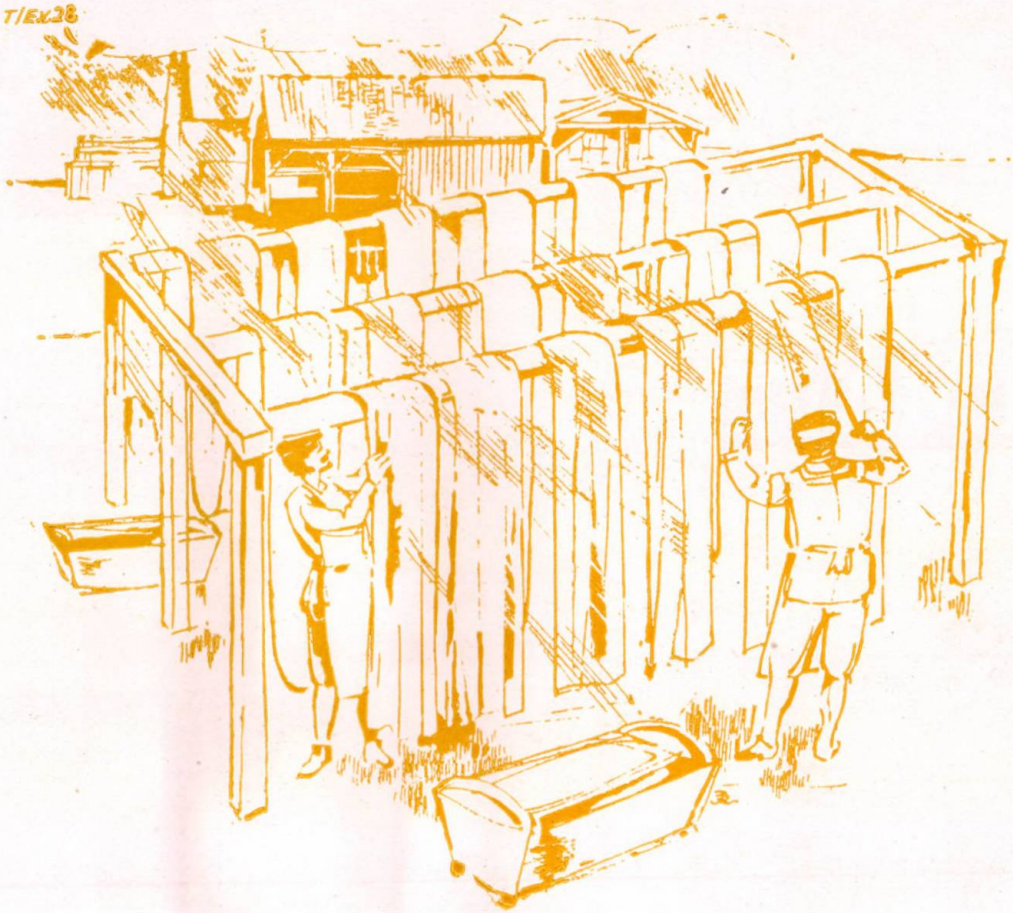
LABORTECHNIK ILMENAU

Aparate şi utilaje de laborator

Ilmenau - Thüringen ● Mariengasse 1

Republica Democrată Germană

T/Ex.28



In spălătorii şi vopsitorii

influenţa agenţilor atmosferici încetinea uscarea. Astăzi, aparatele moderne execută rapid şi omogen aceste operaţii, permiţînd şi obţinerea temperaturilor necesare pentru finisare.

Hidrofobizarea cu IMPERMIN AC
Neşifonabilizarea cu NEUPERM KN
şi apretarea rezistentă la
spălare cu NEUPERM AP

dau rezultate optime. Pentru toate scopurile de finisare, specialistul utilizează de preferinţă produsele

FETTCHEMIE
Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

UZINELE CHIMICE

9 MAI

PRODUC:

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE
IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE
SĂRURI BORICE
SĂRURI MERCURICE
SĂRURI GALVANICE
SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
SĂRURI DE BARIU
PRODUSE ANTIINCENDIARE
REVELATORI FOTOGRAFICI
ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE
OXIGEN
AZOT

ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID 2·4 D

— Ierbicid selectiv pentru păioase, porumb și unele legume
— Stimulator în cultura tomatelor

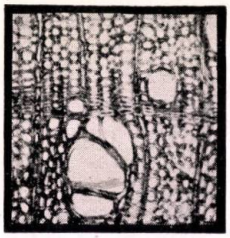
Folosiți cu încredere

PRODUSELE FABRICATE DE UZINELE CHIMICE 9 MAI
BUCUREȘTI
Bd. Ion Șulea nr. 246 bis
Telefon : 21.20.80

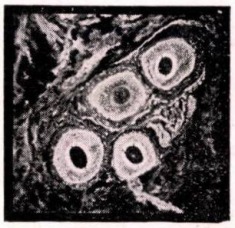
MICROSCOAPE

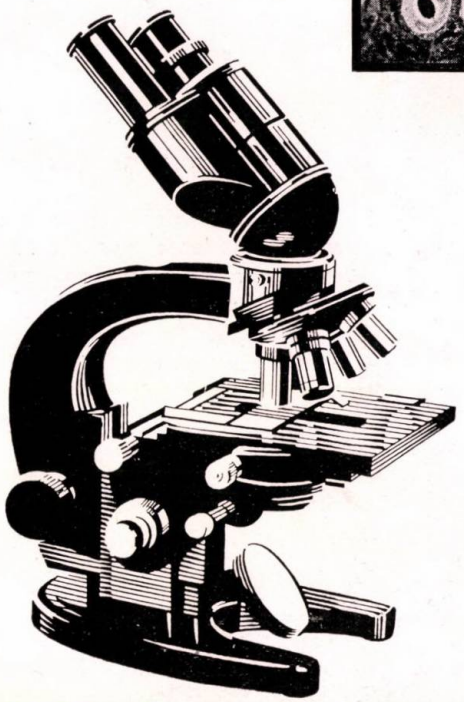
CARL ZEISS JENA

pentru cercetări și practică



cîmp luminos
contrast de faze
polarizare
cîmp întunecat





Rugăm cereți prospectul „30/Lg"

VEB Carl Zeiss JENA

Republica Democrată Germană

6.

„ BUCUREȘTI ”

FABRICA DE MASE PLASTICE

STR. ZIDURI MOȘI 23 BUCUREȘTI, R. 23 AUGUST • TEL. 12.70.09, 12.17.35

produce

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații tehnico-sanitare, cu presiune de regim 10 kgf/cm² și 6 kgf/cm², în dimensiunile 12—90 mm diametru exterior.

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații de scurgere (canalizări), cu presiune de regim 2,5 kgf/cm² în dimensiunile 32—110 mm diametru exterior, cu lungimi utile de 250—2000 mm.

FITINGURI C.P.V. pentru îmbinarea între ele a țevilor C.P.V. de presiune.

FITINGURI C.P.V. pentru îmbinarea țevilor C.P.V. de presiune cu țevi de oțel sau cu armături metalice

PIESE FASONATE C.P.V. pentru instalațiile de scurgere.

ȚEVI C.P.V. înlocuitoare ale tuburilor electrice ușoare protejate. (I.P.).

ACCESORII pentru țevile înlocuitoare I.P.

AMBALAJE pentru industria de medicamente (flacoane, butelii, dopuri, cutii pentru fiole etc.).

DIVERSE AMBALAJE (cutii pentru acuarele, cuti pentru creioane, cutii pentru pelicanol, penare școlare, bușoane pentru sticle de tuș etc.).

ARTICOLE B.L.C.
Produse industriale

PRODUSE CU ADAPTABILITATE MULTIPLĂ, REZISTENTE ȘI UȘOARE

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NAVODARI-CONSTANȚA

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT
ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

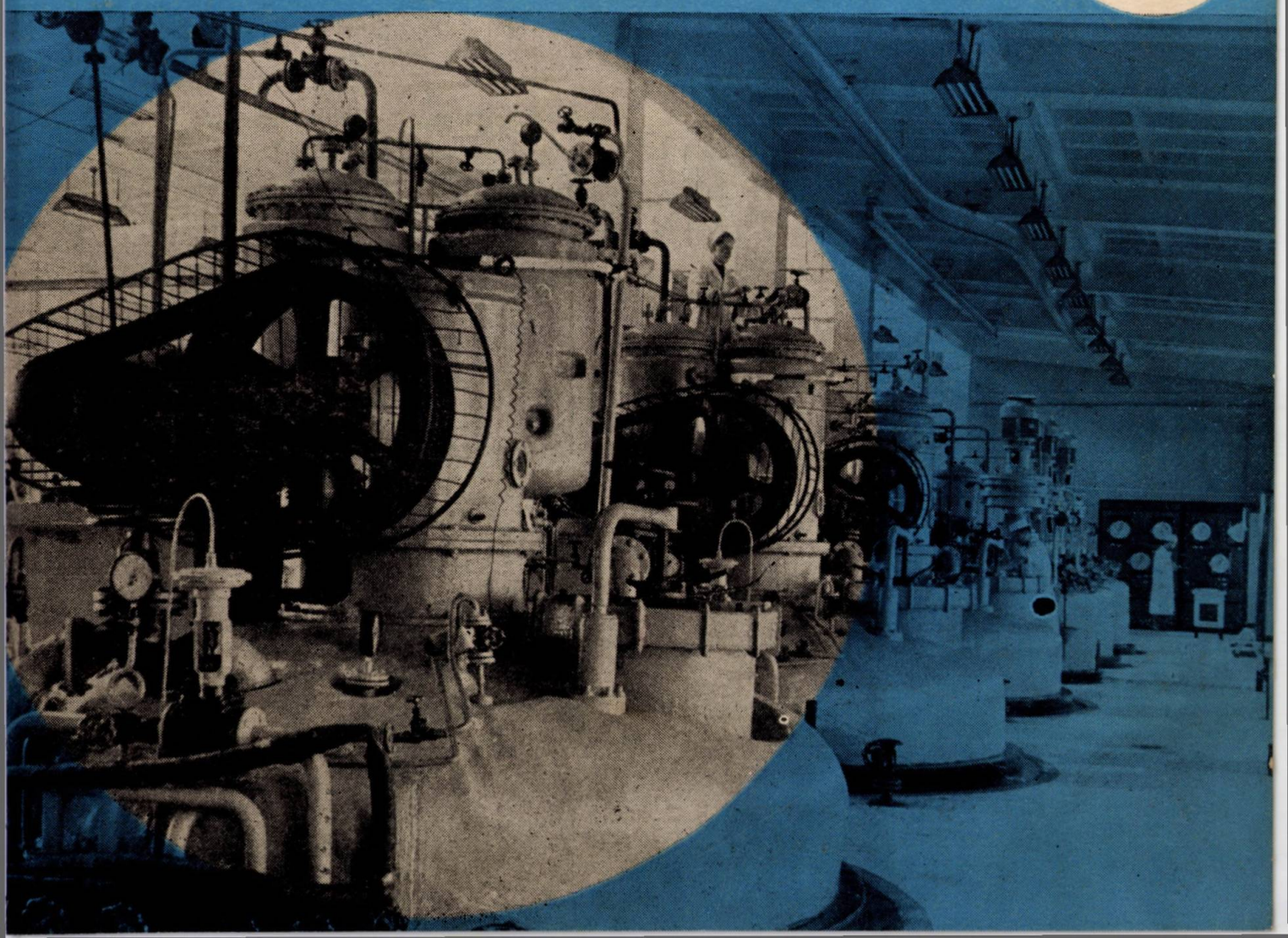
U.S.A.S.
NAVODARI

E 1H46

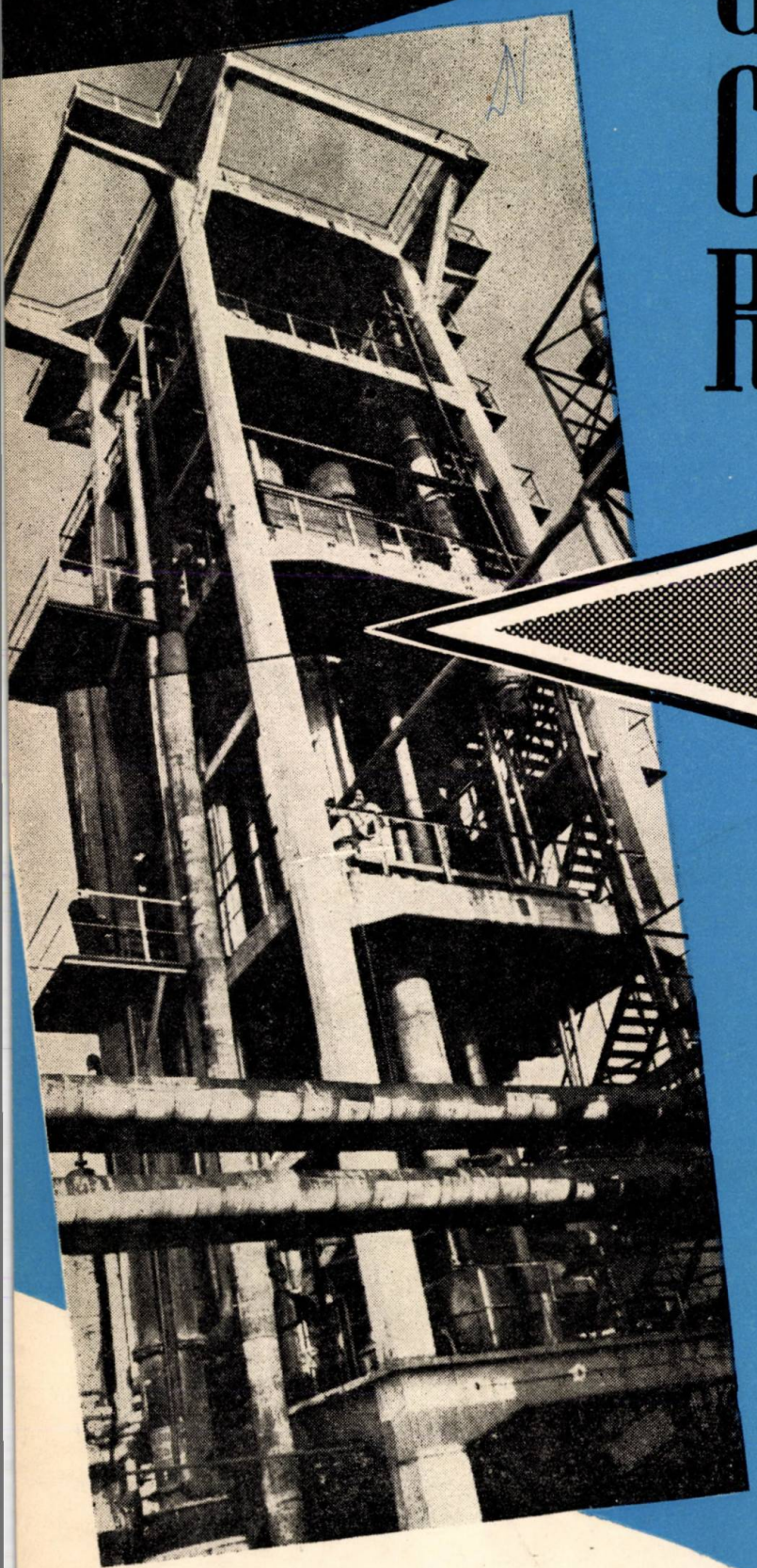
REVISTA DE CHIMIE

R

București, iunie 1961, Vol. 12, p. 313—376, nr. 6



UZINELE CHIMICE RÎȘNOV



produc pe bază de acetat de polivinil și alcool polivinilic:

- **VINACET — E50, emulsie de acetat polivinilic cu 50 % solide, neplastifiată.**
- **VINACET — EP25, emulsie plastifiată de acetat de polivinil, cu 50% solide, plastifiat cu 25 % plastifiant față de solide.**
- **VINACET — EP50, emulsie plastifiată de acetat de polivinil, cu un conținut de 50 % solide și 50 % plastifiant față de solide.**
- **VINACET — S, acetat de polivinil în perle (rășină 100 %).**
- **VINACET — EO, emulsie de acetat polivinilic pentru apreturi textile durabile.**

Produsele Uzinelor chimice Rîșnov se livrează pentru diferitele sectoare ale economiei naționale, avînd aplicații în:

chimie
industria alimentară
industria ușoară
industria celulozei și hîrtiei, etc.

MIPC ● UZINELE CHIMICE RÎȘNOV ● REGIUNEA BRAȘOV
TELEFON: RÎȘNOV-34, BRAȘOV-1134

3.2.0

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1865

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 6, iunie 1961

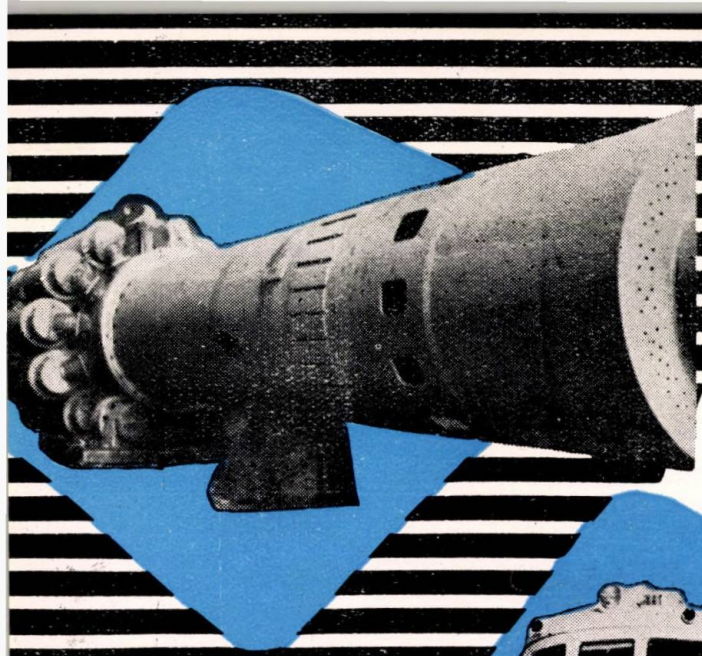
CUPRINS

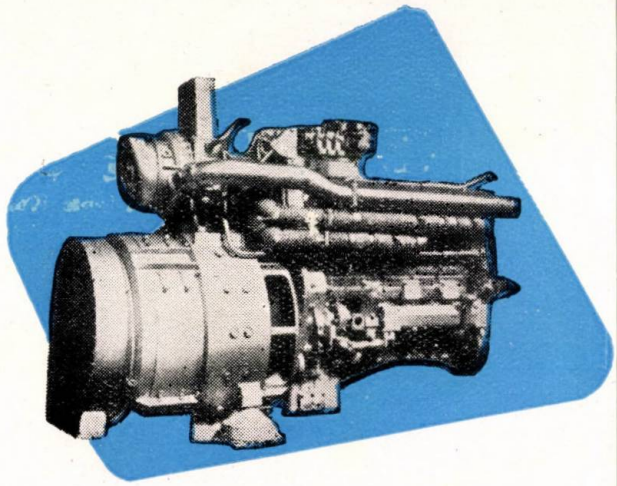
	Pag.
* * * Dezvoltarea industriei chimice în anii puterii populare. . . .	313
E. Ilinescu, I. Voiculescu şi I. Toth, Obţinerea cadmiului metalic din subprodusele cadmioase rezultate la instalaţia de rafinare a zincului pe cale termică	319
M. Man şi S. Benari, Carboamoniacaţii — îngrăşământ lichid cu azot .	324
L. Alexandru, F. Butaciu şi I. Balint, Sinteza polivinilalcoolului. Nota a III-a. Hidroliza acetatului de metil din azeotropul cu metanol pe răşini schimbătoare de ioni de tip cationic	329
I. Reichel, Despre rolul acenaftenului în industria coloranţilor organici	331
I. Ciolan şi A. Cornilescu, Notă asupra procedeelor de separare prin cristalizare	338
D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze. V. Faza staţionară	341
LABORATOR	
N. Martalogu, T. Născuţiu şi N. Scînteie, Aparat pentru înregistrarea automată a radioactivităţii hîrtiilor cromatografice . .	346
A. Pop şi I. Munteanu, Analiza gazelor de cracare prin cromatografia gaz-lichid	347
PROTECŢIA MUNCII	
O. Miclescu şi H. Davidsohn, Prevenirea accidentelor şi îmbolnăvirilor profesionale în industria chimică prin protecţia individuală a căilor respiratorii	350
CRONICĂ	357
INFORMAŢII ECONOMICE	359
DOCUMENTARE	365
RECENZII	370

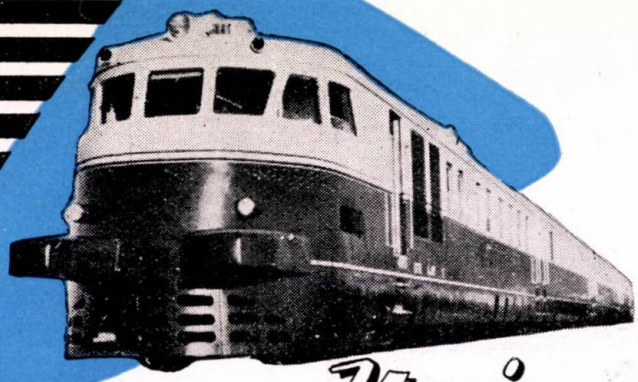
COMITETUL DE REDACŢIE

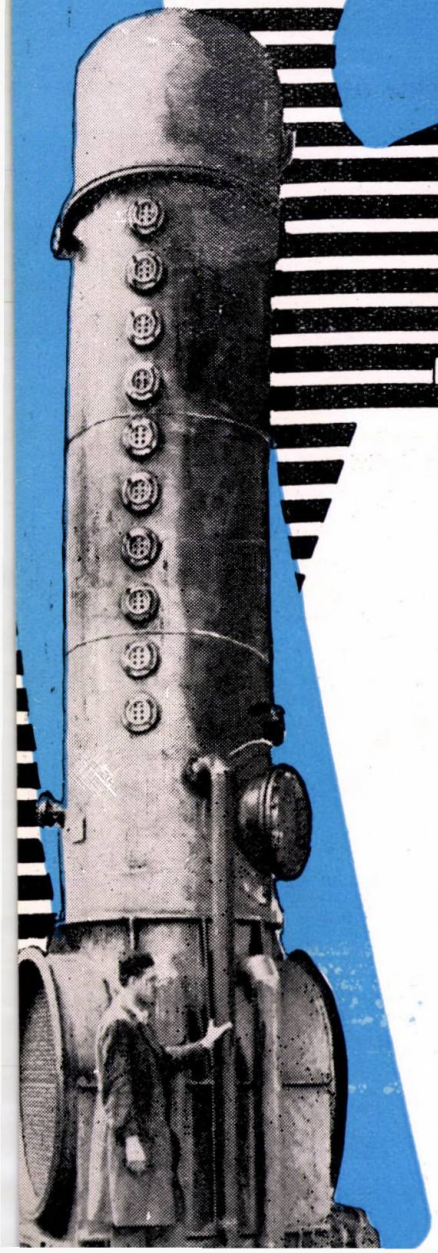
Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţiile pentru fermentaţia penicilinei, Fabrica de antibiotice – Iaşi









Uzinele 23 AUGUST Bucureşti

E X E C U T Ă

Agregate şi aparataje pentru industria chimică,
Agregate şi utilaje pentru industria siderurgică,
Motoare Diesel de la 100 la 1 000 CP,
Linii ciment de 800 şi 1 200 t/zi,
Material rulant,
Locomotive de manevră pentru cale normală,
Locomotive de mină,
Automotoare de mare viteză şi capacitate,
Vagoane cisternă de mare capacitate,
Vagoane speciale pentru siderurgie,
Frîne cu aer comprimat pentru material rulant.

T U R N Ă T O R I I Ş I O Ţ E L Ă R I I

Piese turnate din oţel pînă la 25 t/bucată,
Piese turnate din oţel manganos,
Piese turnate din fontă,
Piese forjate liber,
Piese matriţate,
Oţeluri aliate de construcţii,

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
***, Развитие химической промышленности в годы народной демократии	313
Е. Илинеску, И. Войкулеску, И. Тот: Получение металлического кадмия из побочных продуктов термического рафинирования цинка	319
М. Ман и С. Бенари: Карбоаммиакаты—жидкое азотное удобрение	324
Л. Александру, ф. Бутачу, И. Балинт: Синтез поливинилового спирта. Сообщение III. Гидролиз метилацетата из азеотропа метанола на ионообменных смолах катионного типа	329
И. Рейхель: О роли аценафтена в промышленности органических красителей	331
И. Чолан, А. Корнилеску: Сообщение по процессам разделения кристаллизацией	338
Д. Сэндулеску: Экспериментальная газовая хроматография V. Стационарная фаза	341
ЛАБОРАТОРИЯ	
Н. Марталогу, Т. Нэшкуциу, Н. Скынтее: Прибор для автоматической записи радиоактивности хроматографических бумаг	346
А. Поп и И. Мунтяну: Анализ крекинговых газов при помощи хроматографии газ-жидкость	347
ОХРАНА ТРУДА	
О. Миклеску, Х. Давидсон: Предупреждение несчастных случаев и профессиональных заболеваний в химической промышленности путем индивидуальной защиты дыхательных путей	350
ХРОНИКА	355
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ	357
ДОКУМЕНТАЦИЯ	363
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ	368

Е. Илинеску, И. Войкулеску, И. Тот: **Получение металлического кадмия из побочных продуктов термического рафинирования цинка.**

Описывается технология получения металлического кадмия из побочных продуктов термического рафинирования цинка. Также приводится поведение и распределение кадмия по фазам пирометаллургической схемы получения цинка.

Rev. Chim. 12,6, стр. 319
Д.К. 669.73:669.44:546.48

М. Ман и С. Бенари: **Карбоаммиакаты—жидкое удобрение с азотом.**

Получены в лабораторном масштабе карбоаммиакаты карбонизацией растворов аммиачной воды — нитрата аммония — мочевины, отработанной выхлопной углекислотой или абсорбцией отработанных газов от производства мочевины в раствор нитрата аммония – мочевины.

Продукт имеет высокое содержание общего азота и CO_2 и давление пара при 40°C до 50 мм рт. ст.

Rev. Chim. 12, 6, стр. 324
Д.К. 631.841:631.842.4

Л. Александру, Ф. Бутачу, И. Балинт: **Синтез поливинилового спирта. Сообщение III. Гидролиз метилацетата из азеотропа метанола на ионообменных смолах катионного типа.**

Реакцию гидролиза проводят в присутствии ионообменных смол, являющихся кислыми катализаторами; установлены оптимальные параметры, влияющие на равновесие гидролиза как: молярное соотношение реагентов, температура, тип катионной смолы. Изучена кинетика реакции и рассчитана постоянная равновесия для данного случая.

Rev. Chim. 12,6, стр. 329
Д.К. 678.744

Н. Марталогу, Т. Нэшкуциу, Н. Скынтее: **Прибор для автоматической записи радиоактивности хроматографических бумаг.**

Для ускоренного измерения радиоактивности хроматограмм авторы построили прибор, позволяющий удобное получение распределения активности путем автоматической графической записи на миллиметровке.

Rev. Chim. 12, 6, стр. 346
Д.К. 545.844:545.846

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * * Die Entwiklung der chemischen Industrie in den Jahren der Volksdemokratie.	313
E. Ilinescu, I. Voiculescu und I. Toth, Die Gewinnung des metallischen Kadmiums aus den Nebenprodukten der Anlagen zur thermischen Raffinierung des Zinks	319
M. Man und S. Benari, Die Carboammoniakate — ein flüssiges stickstoffhaltiges Düngemittel	324
L. Alexandru, F. Butaciu und I. Balint, Die Synthese des Polyvinylalkohols. III. Notiz. Die Hydrolyse des Methylazetats aus dem Methanolazeotrop mittels kationischer Ionenaustauscher	329
I. Reichel, Die Bedeutung des Azenaphtens in der Industrie der organischen Farbstoffe	331
I. Ciolan und A. Cornilescu, Kurzbericht über die Trennungsverfahren durch Kristallisierung	338
D. Săndulescu, Experimentelle Gaschromatographie. V. Stationäre Phase	341
LABORATORIUM	
N. Martalogu, T. Născuțiu und N. Scînteie, Automatischer Registrierapparat der Radioaktivität der chromatographischen Papiere	346
A. Pop und I. Munteanu, Die Bestimmung der Crackgase durch Chromatographie Gas-flüssig	347
ARBEITSSCHUTZ	
O. Miclescu und H. Davidsohn, Die Vorbeugung der Unfälle und der Berufserkrankungen in der chemischen Industrie durch individuellen Schutz der Atmungswege	350
CHRONIK	355
WIRTSCHAFTLICHE BERICHTE	357
DOKUMENTATION	363
BUCHBESPRECHUNGEN	368

E. Ilinescu, I. Voiculescu und I. Toth: **Die Gewinnung des metallischen Kadmiums aus den Nebenprodukten der Anlagen zur thermischen Raffinierung des Zinks.**

Die Gewinnungstechnologie des metallischen Kadmiums aus den Nebenprodukten der Anlage zur termischen Raffinierung des Zinks wird beschrieben. Ferner werden das Verhalten und die Verteilung des Kadmiums auf die Phasen des pyrometallurgischen Schemas bei der Zinkherstellung dargelegt.

Rev. Chim. 12, 6, S. 319
D.K. 669.73:669.54:546.48

M. Man und S. Benari: **Die Carboammoniakate — ein flüssiges stickstoffhaltiges Düngemittel.**

Es wurden im Laboratorium Carboammmoniakate mit erhöhtem Gehalt an Gesamtstickstoff- und CO_2 und einen Dampfdruck bei 40°C von 50 mm Hg erhalten.

Die Produkte wurden durch Carbonatierung der Ammoniakwasser — Ammonumnitrat-Harnstofflösungen mit CO_2-Abgasen oder durch Absorbtion der Abgase aus der Stickstoffabrikation in Ammoniumnitrat-Harnstofflösungen hergestellt.

Rev. Chim. 12, 6, S. 324
D.K. 631.841:631.842.4

L. Alexandru F. Butaciu und I. Balint: **Die Synthese des Polyvinylalkohols. III. Notiz. Die Hydrolyse des Methylazetats aus dem Methanolazeotrop mittels kationischer Ionenaustauscher.**

Die Hydrolyse erfolgt in Anwesenheit kationischer Ionenaustauscher, die als saure Katalysatoren dienen; dabei werden die optimalen Parameter bestimmt, die das Gleichgewicht der Hydrolyse beeinflussen wie: das Molverhältnis der Reagentien, die Temperatur und die Art der Kationenaustauscher. Ferner wurde die Kinetik der Reaktion untersucht und die Gleichgewichtskonstante für den erwähnten Fall berechnet.

Rev. Chim. 12, 6, S. 329
D.K. 678.744

N. Martalogu, T. Născuțiu und N. Scînteie: **Automatischer Registrierapparat der Radioaktivität der chromatographischen Papiere.**

Zwecks schneller Messung der Radioaktivität der Chromatogramme, haben die Verfasser einen Apparat gebaut, der die einfache Bestimmung der Radioaktivitätsverteilung durch automatische graphische Registrierung auf Millimeterpapier ermöglicht.

Rev. Chim. 12, 6, S. 346
D.K. 545.844:546.846

SOMMAIRE

	Pag.
* * *, Le développement de l'industrie chimique dans les années de la démocratie populaire	313
E. Ilinescu, I. Voiculescu et I. Toth, L'obtention du cadmium métallique à partir des sousproduits résultés dans les installations de raffinage du zinc par le procédé thermique	319
M. Man et S. Benari, Les carboammoniacates – un engrais azotique liquide	324
L. Alexandru, F. Butaciu et I. Balint, La synthèse de l'alcool polyvinylique. III-ème Note. La hydrolyse de l'acétate de méthyle contenu dans l'azéotrope méthanol, en utilisant des échangeurs d'ions du type cationique	329
I. Reichel, Le role de l'acénaphtène dans l'industrie des colorants organiques	331
I. Ciolan et A. Cornilescu, Note concernant les procédés de séparation par cristallisation	338
D. Săndulescu, La chromatographie expérimentelle des gaz. V. Phase stationaire	341
LABORATOIRE	
N. Martalogu, T. Născuţiu et N. Scînteie, Appareil pour l'enregistrement automatique de la radioactivité des papiers chromatographiques	346
A. Pop et I. Munteanu, L'analyse des gaz de craquage par chromatographie gaz-liquide	347
PROTECTION DU TRAVAIL	
O. Miclescu et H. Davidsohn, Moyens pour prévenir les accidents et les maladies professionelles dans l'industrie chimique par la protection individuelle des voies respiratoires	350
CHRONIQUE	355
INFORMATIONS ECONOMIQUES	357
DOCUMENTATION	363
RECENSIONS	363

E. Ilinescu et I. Toth: **L'obtention du cadmium métallique à partir des sousproduits résultés dans les installations de raffinage du zinc par le procédé thermique.**

On décrit la technologie de l'obtention du cadmium métallique à partir des sousproduits résultés de l'installation de raffinage du zinc par le procédé thermique. De même, on indique le comportement et la répartition du cadmium selon les phases du schèma pyrométallurgique d'obtention du zinc.

Rev. Chim. 12, 6, p. 319

C.D. 669.73:669.54:546.48

M. Man et S. Benari: **Les carboammoniacates — un engrais nitrique liquide.**

On a préparé en laboratoire des carboammoniacates par carbonatation des solutions d'eau ammoniacale — azotate d'ammonium — urée avec CO_2 résiduel ou par désorbtion des gaz résiduels de la fabrication de l'urée dans les solutions d'azotate d'ammonium-urée. Les produits ont un contenu élevé d'azote et de CO_2 total et une tension de vapeur à 40°C jusqu'à 50 mm Hg.

Rev. Chim. 12, 6, p. 324

C.D. 631.841:631.842.4

L. Alexandru, F. Butaciu et I. Balint: **La synthèse de l'alcool polyvinylique. III-ème Note. L'hydrolyse de l'acétate de méthyle contenu dans l'azétrope méthanol, en utilisant des échangeurs d'ions du type cationique.**

La reaction d'hydrolyse s'effectue en présence de résines échangeuses d'ions, qui jouent le rôle de catalyseurs acides ; on établit les paramètres optima qui influencent l'équilibre de l'hydrolyse : le rapport molaire des réactants, la température, le type de résine cationique. On a étudié la cinétique de réaction et l'on a calculé la constante d'équilibre pour le cas mentionné.

Rev. Chim. 12, 6, p. 329

C.D. 678.744

N. Martalogu, T. Născuţiu et N. Scînteie: **Appareil pour l'enregistrement automatique de la radioactivité des papiers chromatographiques.**

Pour le mesurement rapide de la radioactivité des chromatogrammes, les auteurs ont construit un appareil qui permet l'obtention de la répartition de l'activité par enregistrement graphique automatique, sur papier millimétrique.

Rev. Chim. 12, 6, p. 346

C. D. 545844 : 545.846

CONTENTS

	Pag.
* * *, The development of the chemical industry in the years of popular democracy.	313
E. Ilinescu, I. Voiculescu and I. Toth, Obtention of metallic cadmium from byproducts resulting in the plant for zinc refinement by the thermal process	319
M. Man and S. Benari, The carboammoniates – a liquid nitric fertilizer	324
L. Alexandru, F. Butaciu and I. Balint, Synthesis of polyvinylalcohol. Note III. Hydrolisis of methyl acetate from methanol azeotrope, on ion-exchanger resins of the cationic type	329
I. Reichel, The importance of acenaphtene in the industry of organic dyestuffs.	331
I. Ciolan and A. Cornilescu, Note on separation techniques by means of crystallisation	338
D. Săndulescu, Experimental gas chromatography. V. Stationary phase	341
LABORATORY	
N. Martalogu, I. Născuțiu and N. Scînteie, An apparatus for automatic recording of chromatographic paper radioactivity	346
A. Pop and I. Munteanu, Craking gases analysis by gas-liquid chromatography.	347
LABOUR PROTECTION	
O. Miclescu and H. Davidsohn, Preventing professional accidents and diseases by means of individual protection of the breathing apparatus	350
CHRONICAL	355
ECONOMIC NEWS	357
DOCUMENTATION	363
BOOK REVIEWS	368

E. Ilinescu, I. Voiculescu and I. Toth: **Obtention of metallic cadmium from byproducts resulting in the plant for zinc refinement by the thermal process.**

A description is given of the technology leading to obtention of metallic cadmium from byproducts resulting in the plant for zinc refinement by the thermal process. The behaviour and distribution of cadmium are pointed out by phases of the pyrometallurgical scheme for zinc obtention.

Rev. Chim. 12, 6, p. 319

D.C. 669.73:669.54:546.48

M. Man and S. Benari: **The carboammoniates — a liquid nitric fertilizer.**

The authors have prepared on laboratory scale carboammoniates by carbonation of solutions of ammoniated water — ammonium nitrate — urea with residual CO_2 or by absorption of the waste gases from urea plants in solutions of ammonium nitrate-urea.

The products have a high content of total nitrogen and CO_2 and a vapour tension at 40°C up to 50 mm Hg.

Rev. Chim. 12, 6, p. 324

D.C. 631.841:631.842.4

L. Alexandru, F. Butaciu and I. Balint: **Synthesis of polyvinylalcohol. Note III. Hydrolysis of methyl acetate from methanol azeotrope, on ion-exchangers resins of the cationic type.**

The hydrolysis reaction occurs in the presence of ion-exchanger resins acting as acid catalysts : optimum parameters are established which affect the hydrolysis equilibrium such as : molar ratio of reactants, temperature, type of resin of the cationic type. The reaction kinetics has been studied and the equilibrium constant calculated for this case.

Rev. Chim. 12, 6, p. 329

D.C. 678.744

N. Martalogu, T. Născuțiu and N. Scîneie: **An apparatus for automatic recording of chromatographic paper radioactivity.**

In view of a more rapid measurement of chromatogram radioactivity, the authors have built an apparatus allowing an easy obtention of the activity distribution by means of graphic automatic recording on millimetric paper.

Rev. Chim. 12, 6, p. 346

D.C. 546.844.546.846

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 6 Iunie 1961

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN ANII PUTERII POPULARE

Întregul popor muncitor din ţara noastră a întîmpinat cu deosebit entuziasm cea de-a 40-a aniversare a întemeierii Partidului Comunist din Romînia. Creat în condiţiile avîntului revoluţionar determinat de victoria Marii Revoluţii Socialiste din Octombrie, Partidul Comunist din Romînia este rezultatul unui proces îndelungat de dezvoltare istorică a poporului nostru, rezultatul luptei sale de veacuri pentru eliberarea socială şi naţională, continuată şi ridicată pe o treaptă superioară de mişcarea muncitorească revoluţionară.

Pentru a înţelege profunda semnificaţie a succeselor obţinute de oamenii muncii din ţara noastră, sub conducerea Partidului Muncitoresc Romîn, pe drumul construirii socialismului, şi perspectivele care li se deschid, trebuie evocată imaginea vechii Romînii, înapoiată economic, anexă agrară şi furnizoare de materii prime pentru puterile imperialiste. În Romînia burghezo-moşierească nivelul de dezvoltare economică era scăzut, industria era slab şi unilateral dezvoltată, iar agricultura era rudimentară.

În vederea obţinerii unor profituri ridicate de monopol, clasele exploatatoare au transformat Romînia într-o anexă agrară şi de materii prime ieftine, într-o piaţă de desfacere a ţărilor capitaliste dezvoltate. De aici, în 1938 de pildă, industriile alimentară, textilă, de confecţii şi încălţăminte aveau o pondere de 48,5% în totalul producţiei industriale. În schimb, ramuri de cea mai mare importanţă pentru dezvoltarea ţării, ca industria producătoare de energie electrică, industria siderurgică, industria chimică şi industria constructoare de maşini deţineau laolaltă o pondere mică — 17,6% — în producţia industrială totală a ţării.

În industria chimică 72% din capitalul investit a aparţinut trusturilor internaţionale, care au dus o politică sistematică de frînare a dezvoltării acestei ramuri industriale. Din aceste motive, ponderea industriei chimice în totalul producţiei industriale a ţării era, bunăoară, în anul 1938, de numai 2,2%. O caracteristică a industriei chimice din Romînia burghezo-moşierească era fărîmiţarea în numeroase întreprinderi mici, utilate rudimentar, în care metodele primitive folosite impuneau muncitorilor condiţii de lucru deosebit de grele. Sortimentul produselor fabricate era foarte sărac, şi limitat aproape exclusiv la produsele chimiei de bază, ca: soda, acidul sulfuric, carbidul, metalele neferoase, celuloza.

De o industrie de sinteză organică, care să valorifice amplu variatele baze de materii prime de care dispune ţara noastră, nici nu putea fi vorba.

Valorificarea stufului din Delta Dunării, problemă ce a constituit o puternică atracţie pentru capitaliştii străini, nu a putut fi atacată datorită faptului că necesită investiţii mari, de lungă durată.

Agricultura din Romînia burghezo-moşierească se găsea, de asemenea, într-o stare de adîncă înapoiere.

Romînia burghezo-moşierească era o ţară a sărăciei şi subnutriţiei, o ţară a analfabetismului şi a bolilor sociale.

Partidul Comunist din Romînia, detaşamentul de avangardă al clasei muncitoare, în rîndurile căruia activa cea mai conştientă şi mai hotărîtă parte a clasei muncitoare, a fost singurul partid politic din ţara noastră care, încă de la înfiinţarea lui, a luptat pentru înlăturarea pe cale revoluţionară a cauzelor care

frînau dezvoltarea economică şi social-politică a ţării.

În condiţii de adîncă ilegalitate, P.C.R. a apărat în mod consecvent interesele oamenilor muncii, a militat pentru înlăturarea rămăşiţelor feudale din economie, pentru independenţa economică şi politică a ţării, pentru prietenia cu Uniunea Sovietică.

Insurecţia armată din August 1944 marchează începutul revoluţiei populare. Ea constituie un moment de cotitură în istoria ţării noastre, începutul unor adînci transformări revoluţionare care au permis cucerirea independenţei politice şi a celei economice.

Călăuzindu-se în mod neabătut după teoria marxist-leninistă, singura teorie ştiinţifică de cunoaştere şi transformare a lumii, şi după experienţa P.C.U.S., partidul a desfăşurat permanent o vastă activitate teoretică îndreptată spre elaborarea şi fundamentarea ştiinţifică a planului de construire a socialismului. Analizînd temeinic realitatea din ţara noastră, partidul a aplicat măsuri corespunzătoare legilor obiective ale construcţiei socialiste, potrivit fiecărei etape de dezvoltare a societăţii pe calea socialismului.

Odată cu trecerea la făurirea societăţii socialiste — arată tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej în raportul prezentat la adunarea festivă organizată cu prilejul împlinirii a 40 de ani de la crearea Partidului Comunist din Romînia — creşterea puternică a forţelor de producţie, dezvoltarea şi consolidarea relaţiilor de producţie socialiste au devenit sarcina centrală a partidului.

Principalele elemente componente ale programului elaborat de partid pentru construirea socialismului sînt: naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, industrializarea socialistă a ţării, transformarea socialistă a agriculturii, revoluţia culturală.

Determinînd principalele elemente ale construirii socialismului în ţara noastră, partidul a precizat că veriga hotărîtoare în opera de făurire a bazei economice a socialismului este industrializarea socialistă.

Dînd o interpretare creatoare învăţăturii leniniste cu privire la dezvoltarea industriei socialiste, partidul a desfăşurat o susţinută activitate pentru fundamentarea politicii de industrializare a ţării şi de traducere în practică a acestei politici. „Partidul Muncitoresc Romîn — arată tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej — acordă o atenţie deosebită dezvoltării industriei grele — cu pivotul ei, industria constructoare de maşini — baza sigură a progresului întregii economii naţionale, a mecanizării agriculturii, dezvoltării industriei bunurilor de larg consum, sporirii continue a venitului naţional şi ridicării nivelului de trai al poporului".

Consecvenţa politicii de industrializare socialistă a ţării dusă de partid, marcată de preocuparea pentru creşterea rapidă a acumulărilor şi pentru folosirea cu spirit gospodăresc a acestora, şi-a găsit cea mai pregnantă manifestare în repartizarea pe ramuri de producţie a fondurilor de investiţii. Astfel, în perioada 1950—1959, din totalul de 123,5 miliarde lei investiţi în întreaga economie naţională, 55,2% au fost folosite pentru dezvoltarea industriei. Acordîndu-se prioritate dezvoltării industriei producătoare de mijloace de producţie — lege obiectivă a dezvoltării economiei socialiste — peste 84% din totalul fondurilor de investiţii au fost alocate pentru dezvoltarea industriei grele.

Aceeaşi consecvenţă reiese şi din datele planului de şase ani. Astfel, în anii 1960—1965, din volumul total al investiţiilor din fondurile statului, care va fi de 170—180 miliarde lei (de două ori mai mare decît în perioada de şase ani precedentă), 59% vor fi destinate industriei, iar pentru ramurile hotărîtoare ale industriei grele (energetică, metalurgie, construcţii de maşini, chimie) sînt destinate 3/4 din totalul investiţiilor alocate industriei.

Proprietatea socialistă asupra mijloacelor de producţie, folosirea acumulărilor interne în continuă creştere, colaborarea cu ţările socialiste şi ajutorul Uniunii Sovietice au creat condiţiile dezvoltării producţiei industriale într-un ritm rapid necunoscut în trecut de ţara noastră.

Dezvoltîndu-se într-un ritm rapid, producţia industriei constructoare de maşini a ajuns să fie în 1960 de zece ori mai mare decît în 1938, ponderea ei în totalul producţiei industriale crescînd de la 10,2% în 1938, la 23% în 1959.

Dezvoltarea puternică în viitor a industriei siderurgice este redată de faptul că, în anul 1965, ţara noastră va produce 3,3 milioane tone oţel, iar în 1970 circa 7,5 milioane tone, ceea ce va permite R.P.R. să se numere printre ţările cu un nivel ridicat de dezvoltare industrială.

În procesul creării şi dezvoltării bazei tehnico-materiale a socialismului, în cadrul industriei grele, partidul acordă o atenţie deosebită creşterii industriei chimice, care are un rol din cele mai însemnate în dezvoltarea economiei naţionale şi în valorificarea bogăţiilor naturale. Astfel, deşi în momentul naţionalizării industria chimică se prezenta într-o situaţie deosebit de grea, cu întreprinderi mici slab înzestrate, în care munca se efectua în condiţii grele, iar volumul producţiei era mai scăzut decît în anul 1938, prin trecerea în proprietatea statului socialist, sectorul chimic a căpătat an de an un rol din ce în ce mai important, volumul producţiei

globale a industriei chimice crescînd în perioada 1948—1950 cu 68%.

În anii primului cincinal, în industria chimică au fost create noi ramuri. Industria de îngrăşăminte chimice, a cărei producţie a crescut de 7,5 ori în raport cu anul 1938, a fost înzestrată cu trei fabrici. S-au construit instalaţii pentru fabricarea de produse chimice necesare combaterii dăunătorilor vegetali şi animali în agricultură, dezinfectanţi şi stimulatori de creştere. S-au pus bazele fabricării coloranţilor organici în ţară şi s-a creat o industrie de medicamente de sinteză şi de biosinteză. S-au construit uzine noi, cum sînt: fabrica de tananţi „Argeşul", uzinele „Carbochim", combinatul chimic „I. V. Stalin" şi altele, şi s-au reconstruit un număr important de uzine vechi, mărindu-se capacitatea de producţie şi modernizîndu-se instalaţiile.

Măsurile luate de partid pentru dezvoltarea industriei chimice în anii primului cincinal au permis ca în anul 1955 24% din producţia chimică marfă să fie formată din produse fabricate pentru prima dată la noi în ţară.

Experienţa acumulată în industria chimică în cursul primului cincinal a creat premisele favorabile unui puternic avînt al chimiei în anii celui de-al doilea plan cincinal. La Congresul al II-lea al P.M.R. s-a subliniat faptul că în ţara noastră au fost create, în anii puterii populare, toate condiţiile necesare pentru ca, pe baza materiilor prime existente, să se dezvolte o puternică industrie chimică. În anii ce au urmat au fost acordate, prin planurile anuale, mijloacele necesare pentru înfăptuirea directivelor Congresului al II-lea al P.M.R., ceea ce a permis ca producţia industriei chimice să înregistreze în anul 1960 o creştere de peste 2,3 ori faţă de nivelul anului 1955, depăşind de 11 ori nivelul din anul 1938.

Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, care a constituit un eveniment de însemnătate istorică în viaţa partidului şi poporului nostru, a făcut bilanţul activităţii rodnice şi multilaterale desfăşurate de partid, al măreţelor succese obţinute de oamenii muncii în anii ce au trecut de la cel de-al doilea Congres, şi a trasat sarcinile pentru desăvîrşirea construcţiei socialiste în ţara noastră.

„Economia socialistă — arată tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej în raportul C.C. al P.M.R., prezentat la Congres — cuprinde astăzi întreaga industrie, transporturile, comerţul, sistemul financiar şi de credit, iar în agricultură, peste patru cincimi din suprafaţa arabilă şi din numărul familiilor ţărăneşti. Astfel, în Republica Populară Romînă a fost creată baza economică a socialismului; aceasta constituie o măreaţă victorie a clasei muncitoare, a ţărănimii, a intelectualităţii.

Victoriile obţinute de oamenii muncii în opera de construire a socialismului se datoresc faptului că avem o călăuză sigură — Partidul Muncitoresc Romîn".

Primind cu bucurie şi satisfacţie bilanţul victoriilor obţinute în perioada de timp ce s-a scurs între cele două congrese, oamenii muncii din patria noastră au luat cunoştinţă cu mare însufleţire de sarcinile planului de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi de liniile directoare ale programului de dezvoltare a economiei naţionale în perspectivă.

Aşa cum subliniază raportul, în anii următori industria chimică va cunoaşte o creştere extrem de rapidă, de 3,3 ori în 1965 faţă de 1959, şi de aproximativ 7 ori în 1975 faţă de 1959.

Datorită rolului deosebit pe care îl are industria chimică în asigurarea economiei naţionale cu materii prime şi materiale de mare importanţă pentru lărgirea sortimentelor şi ieftinirea produselor industriale şi de bunuri de consum, programul de dezvoltare a economiei naţionale în perspectivă prevede ca ponderea industriei chimice în totalul producţiei industriale să crească de la peste 7% în 1959, la peste 16% în 1975. În anul 1975 se întrevede posibilitatea de a se realiza o producţie pe cap de locuitor la nivelul ţărilor avansate, acoperind nevoile crescînde ale economiei şi ale populaţiei şi livrînd pentru export cantităţi însemnate de produse finite şi intermediare valoroase, pe baza resurselor de materii prime pentru industria cauciucului sintetic, a materialelor plastice, a fibrelor şi firelor sintetice, a celulozei şi hîrtiei.

În centrul preocupărilor partidului a stat în primul rînd dezvoltarea bazei energetice, îndeosebi creşterea producţiei de energie electrică. P.M.R., elaborînd directivele politico-economice pentru planul de zece ani de electrificare, aprobat de plenara din octombrie 1950 a C.C. al Partidului, a urmărit dezvoltarea producţiei de energie electrică cu un pas înaintea celorlalte ramuri ale economiei. În 1960, producţia de energie electrică a crescut la 7 626 000 kWh, faţă de 7 000 000 kWh cît a prevăzut planul de zece ani şi faţă de numai 1 130 000 kWh cît se producea în 1938. Avînd un rol extrem de însemnat şi în continuă creştere în asigurarea progresului tehnic, producţia de energie electrică va ajunge în 1965 la 18,5 miliarde kWh, iar în 1975 la 65—70 miliarde kWh.

Satisfacerea nevoilor în continuă creştere ale economiei naţionale cu resurse energetice şi materii prime pentru industria siderurgică

și industria chimică a determinat o creștere însemnată și a producției de țiței, cărbune, gaz metan și gaze de sondă.

Dezvoltarea puternică a industriei grele și a industriei producătoare de mijloace de producție a asigurat condițiile necesare unei însemnate creșteri a industriei bunurilor de consum.

Deosebit de însemnat este faptul că, pe baza sarcinilor stabilite de plenara din noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R., industria alimentară asigură în prezent pe deplin nevoile crescute de consum de ulei și zahăr ale populației. Industria bunurilor de consum va continua să se dezvolte puternic și în perioada 1960—1965. Astfel, producția industriei ușoare, care va fi de circa 2,1 ori mai mare, și a industriei alimentare, care va fi de aproape 2 ori mai mare în 1965 față de 1959, vor asigura satisfacerea într-o măsură tot mai mare a nevoilor mereu crescînde ale populației.

Progresele făcute pe drumul industrializării socialiste și îndeosebi în direcția dezvoltării ramurilor hotărîtoare ale industriei grele atrăgînd în circuitul economic un volum crescînd din resursele naturale ale țării au asigurat totodată valorificarea lor la un nivel tot mai înalt.

Pe baza succeselor obținute pînă în prezent în dezvoltarea industriei, Congresul al III-lea al P.M.R. a arătat că „...un element caracteristic al industrializării în această perioadă este trecerea la valorificarea superioară a resurselor naturale". Astfel, în 1960 de pildă, comparativ cu 1955, valoarea produselor obținute dintr-o tonă de țiței prelucrat a crescut cu 17%, iar dintr-un metru cub de masă lemnoasă cu peste 66%.

La realizările obținute de poporul muncitor din țara noastră sub conducerea partidului pe linia industrializării o contribuție însemnată a adus-o colaborarea cu țările socialiste și, în primul rînd, sprijinul dat de Uniunea Sovietică.

Întemeiată pe deplina egalitate în drepturi, pe sprijinul și ajutorul reciproc, colaborarea dintre țările socialiste contribuie la dezvoltarea economică a întregului lagăr socialist și a fiecărei țări luate în parte și asigură totodată condițiile obiective pentru lichidarea înapoierii economice a țărilor care în trecut au fost supuse jugului și exploatării de către marile puteri imperialiste.

Astfel, Uniunea Sovietică, prima și cea mai puternică țară socialistă, care dispune de o industrie foarte dezvoltată, ne-a furnizat în condiții avantajoase utilaje și proiecte pentru construcții și pentru reconstrucția a peste 80 de întreprinderi mari mai importante, dintre care menționăm: furnalele de la Hunedoara, laminoarele de 650 mm și 1 000 mm, marele laminor de țevi de la Roman, fabrica de rulmenți de la Bîrlad, uzina de superfosfat și acid sulfuric de la Năvodari, uzina de produse sodice de la Govora, uzina de îngrășăminte azotoase de la Roznov, uzina de cauciuc sintetic de la Borzești, combinatul de produse chimice de la Borzești, fabrica de antibiotice de la Iași, rafinăria de la Borzești, blocul de ulei de la Teleajen, centralele electrice de la Borzești, Comănești, Paroșeni, Sîngeorgiu de Pădure etc.

La rîndul său, țara noastră, pe baza colaborării economice, contribuie la dezvoltarea economică a țărilor lagărului socialist.

Conducînd poporul muncitor pe drumul construcției socialiste, Partidul Muncitoresc Romîn a acordat o atenție deosebită extinderii continue a tehnicii noi în producție, a dus o politică fermă de pregătire de cadre, educînd oamenii muncii în spiritul patriotismului socialist și al internaționalismului proletar, a aplicat permanent principiul leninist al cointeresării materiale, a stimulat desfășurarea inițiativei creatoare a maselor de oameni ai muncii, a aplicat cu consecvență în conducerea economiei naționale principiul centralismului democrat.

Pe baza proprietății socialiste asupra mijloacelor de producție, care a deschis un cîmp vast dezvoltării forțelor de producție, construirea fabricilor și a uzinelor, ca și reconstruirea întreprinderilor vechi, înzestrarea agriculturii și transporturilor etc. s-a făcut în cea mai mare măsură cu mașini, utilaje și instalații de nivel tehnic ridicat, în bună măsură realizate în țara noastră. A crescut gradul de mecanizare a lucrărilor, automatizarea se extinde treptat, a crescut consumul de energie electrică pe cap de muncitor.

Deosebit de pregnant se manifestă progresul tehnic în industria chimică. Îmbrățișînd cele mai variate aspecte, progresul tehnic în industria chimică cuprinde perfecționarea proceselor tehnologice existente și introducerea de noi procese tehnologice, mecanizarea și automatizarea proceselor de producție, dezvoltarea electrochimiei, folosirea izotopilor radioactivi.

Cercetarea științifică și activitatea de proiectare au luat o mare dezvoltare, aducînd o contribuție deosebită în promovarea progresului tehnic în economia națională.

Partidul Muncitoresc Romîn a manifestat, de asemenea, o permanentă preocupare și în direcția perfecționării metodelor de conducere a economiei naționale, în direcția dezvoltării interesse a stimulentelor morale în activitatea oamenilor muncii, pe baza relațiilor de producție socialiste și a cointeresării materiale. Ținînd seamă de natura socialistă a relațiilor

de producție, care cer în mod obiectiv conducerea planificată a economiei naționale, partidul a pus permanent la baza conducerii economiei naționale principiul centralismului democrat, care înseamnă îmbinarea armonioasă și indisolubilă a conducerii planificate de stat, de sus, dintr-un singur centru, cu o largă inițiativă și independență a organelor locale, cu dezvoltarea permanentă a activității creatoare a oamenilor muncii care participă la conducerea economiei. Pe temeiul experienței acumulate în munca de planificare a creșterii numărului de cadre, odată cu perfecționarea continuă a conducerii centralizate a economiei naționale, plenara C.C. al P.M.R. din decembrie 1956 a recomandat lărgirea atribuțiilor conducătorilor de întreprinderi și sfaturilor populare. Înființarea, la recenta sesiune a Marii Adunări Naționale, a Consiliului de Stat al R.P.R. și a consiliilor economice regionale va avea, de asemenea, un rol din cele mai mari în perfecționarea conducerii economiei naționale, în mai buna folosire a resurselor materiale și financiare ale țării în interesul ridicării nivelului de trai material și cultural al oamenilor muncii.

Măsurile luate de partid pentru dezvoltarea centralismului democratic au asigurat creșterea participării oamenilor muncii la conducerea producției. Educați de partid în spiritul patriotismului socialist și al internaționalismului proletar, oamenii muncii din țara noastră au adus, prin intermediul întrecerilor socialiste care au căpătat caracter de masă, al consfătuirilor de producție și al mișcării de inovații și raționalizări, un imens aport la descoperirea rezervelor existente în întreprinderi și gospodării și la mai buna folosire a acestora. Manifestîndu-și din plin spiritul de inițiativă creatoare, prioceperea de a pune în evidență rezervele existente în economia națională, oamenii muncii au dat patriei în 1960 1,5 miliarde lei economii peste prevederile planului.

Menținînd și dezvoltînd rezultatele obținute în lupta pentru economii în toate domeniile de activitate — una din condițiile fundamentale pentru creșterea venitului național și a nivelului de trai — în fața tuturor muncitorilor, maiștrilor, inginerilor, oamenilor de știință stă sarcina de mare importanță de a desfășura o activitate susținută și sistematică pentru obținerea de produse de calitate superioară la nivelul celor mai bune produse de pe piața mondială.

Amploarea pe care a luat-o întrecerea socialistă pentru ridicarea calității producției, desfășurată în cinstea celei de-a 40-a aniversări a partidului, pe baza Directivelor C.C. al P.M.R., constituie o nouă dovadă a faptului că oamenii muncii din țara noastră consideră politica partidului ca pe propria lor politică și luptă pentru traducerea ei în practică.

In raportul prezentat la adunarea festivă organizată cu prilejul împlinirii a 40 de ani de la crearea Partidului Comunist din Romînia, tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej a arătat că „în activitatea plină de entuziasm și abnegație ce se desfășoară în fabrici și uzine, gospodării agricole colective, gospodării agricole de stat, pretutindeni în țară, se reflectă rezultatele uriașei activități organizatorice și educative a partidului, dezvoltarea conștiinței socialiste a oamenilor muncii, patriotismul fierbinte și devotamentul lor față de cauza socialismului".

★

Făcînd bilanțul măreților succese obținute de oamenii muncii, sub conducerea partidului, Congresul al III-lea al P.M.R. a constatat cu deosebită satisfacție și mîndrie că în Republica Populară Romînă a fost creată baza economică a socialismului. Victoria socialismului în țara noastră, asigurînd desființarea exploatării omului de către om și punerea tuturor bunurilor materiale și spirituale în slujba omului, este — așa cum arată tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej — cea mai măreață cucerire a poporului muncitor. Experiența construirii socialismului în țara noastră constituie o nouă dovadă, concretă, care atestă faptul că singura cale de ridicare economică a țării și de creștere continuă a nivelului de trai al populației este calea socialismului.

Creșterea rapidă a venitului național și a nivelului de trai material și cultural al oamenilor muncii constituie cea mai evidentă și mai concludentă expresie a dezvoltării țării noastre pe calea socialismului.

Astfel, în raport cu anul 1938, venitul național a crescut cu 92% în 1955 și cu 141% în 1959.

Venitul național a înregistrat, odată cu creșterea sa substanțială, și o schimbare esențială a structurii sale. Partea industriei în venitul național a crescut de la 26,7% în 1938, la 66,9% în 1959.

Dezvoltarea economiei naționale a Republicii Populare Romîne pe calea socialismului — fiind subordonată satisfacerii nevoilor materiale și culturale ale oamenilor muncii—a pus capăt pentru totdeauna vechii stări de lucru — somajului și instabilității locului de muncă, subalimentației și condițiilor insalubre de locuit, analfabetismului și gradului ridicat de mortalitate. „Oamenii muncii din țara noastră — arată tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej — se îmbracă și se hrănesc mai bine, primesc un număr crescînd de locuințe și au posibilități mai largi de a-și satisface cerințele culturale".

Pe măsura dezvoltării forțelor de producție, partidul a inițiat și măsurile corespunzătoare

pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă și de viață ale oamenilor muncii.

Reflectînd linia socialistă de dezvoltare a țării, numărul salariaților din economia națională și veniturile acestora au înregistrat o continuă creștere. Astfel, în ultimii zece ani, numărul total al salariaților a crescut cu peste un milion, iar salariul lor mediu a fost de 2,14 ori mai mare în 1959 față de 1950. În aceeași perioadă, salariul muncitorilor a fost de 2,28 ori mai mare.

Sporurile de salarii și pensii, repetatele reduceri de prețuri, au condus la o creștere a salariului real cu 38% în anul 1960 față de 1955.

În perioada 1960—1965 s-a prevăzut ca salariul real să fie cu 40—45% mai mare față de nivelul din a doua jumătate a anului 1959, iar veniturile reale ale țărănimii să fie cu 40% mai mari. Consumul populației va crește substanțial, apropiindu-se la principalele produse de consumul pe cap de locuitor al țărilor înaintate din punct de vedere economic.

Realizări importante s-au obținut și în domeniul construcției de locuințe, al înfrumusețării orașelor și satelor, extinderii rețelei de lumină electrică. Astfel, numărul total al apartamentelor construite în anii 1951—1960 din fondurile statului, organizațiilor cooperatiste și cu ajutorul creditelor de stat, a fost de aproape 145 000, din care în anii 1956—1960 s-au construit circa 95 000. În perioada 1960—1965 se vor construi încă circa 300 000 apartamente, de peste trei ori mai mult decît s-a realizat în perioada celor șase ani precedenți.

Ca și în celelalte țări socialiste, nivelul de trai al oamenilor muncii din țara noastră este determinat nu numai de veniturile individuale, ci și de însemnatele mijloace puse la dispoziția lor de către stat, gratuit sau cu plată redusă, pentru nevoile social-culturale. Expresia grijei față de societate a statului socialist, pentru crearea condițiilor ca oamenii muncii să se bucure de toate beneficiile științei și culturii, pentru dezvoltarea învățămîntului și ridicarea nivelului cultural al populației, pentru îmbunătățirea asistenței medicale și organizarea odihnei oamenilor muncii etc. sînt sumele de bani cheltuite de stat pentru acțiuni social-culturale, care au crescut de la 3,4 miliarde lei în 1950, la 6,8 miliarde lei în 1955 și la 13,4 miliarde lei în 1960. În 1965, cheltuielile social-culturale, afară de investiții, vor ajunge la aproape 20 miliarde lei.

A fost generalizat învățămîntul de șapte ani. Învățămîntul mediu de cultură generală, care în anul școlar 1938—1939 cuprindea numai 29 000 elevi, a ajuns în 1960—1961 să cuprindă 241 387. Numărul elevilor din școlile profesionale și tehnice a crescut de la aproape 54 000 în 1938—1939, la 184 000 în 1960—1961, iar numărul studenților a crescut de la 26 500 la 72 000.

Remarcabilele succese obținute de oamenii muncii din țara noastră sub conducerea partidului în construcția socialismului în țara noastră, creșterea venitului național și ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii demonstrează justețea politicii duse de partidul nostru pentru construirea socialismului, caracterul său științific. Realizările social-economice din anii regimului democrat-popular, fiind o nouă confirmare a caracterului universal valabil al învățăturii marxist-leniniste, scot totodată în evidență aplicarea creatoare de către partid, la condițiile țării noastre, a legilor generale ale revoluției și ale construcției socialiste. Viața a arătat că izvorul tuturor succeselor țării noastre în construirea socialismului și în dezvoltarea economiei naționale constă în conducerea oamenilor muncii de către partid, în fidelitatea partidului față de marxism-leninism, în faptul că în elaborarea politicii sale pe baza marxism-leninismului partidul a ținut întotdeauna seamă de realitățile din țara noastră.

Detașament de avangardă al clasei muncitoare, înarmat cu profunda cunoaștere a legilor de dezvoltare a societății, Partidul Muncitoresc Romîn a asigurat elaborarea unei politici realiste, științifice, de construire a socialismului, și a înfăptuit unitatea de voință și de acțiune a întregului popor, pe care l-a condus din victorie în victorie.

OBȚINEREA CADMIULUI METALIC DIN SUBPRODUSELE CADMIOASE REZULTATE LA INSTALAȚIA DE RAFINARE A ZINCULUI PE CALE TERMICĂ

Ing. E. Ilinescu, ing. I. Voiculescu și ing. I. Toth

În natură, cadmiul, alături de plumb și zinc, face parte din minereurile complexe de sulfuri ; în procesul prelucrării acestora prin flotație, datorită asocierii intime a sulfurii de Cd cu sulfurile celorlalte metale, el trece aproape total în concentratele selective plumboase sau zincoase. Din acest motiv, obținerea unui concentrat cadmios este practic imposibilă.

Ca materii prime în metalurgia Cd servesc produsele intermediare rezultate în diversele faze de prelucrare a concentratelor plumboase sau zincoase.

I. Repartiția Cd în produsele intermediare ale pirometalurgiei zincului

În general se prelucrează concentrate zincoase de diverse proveniențe, în care conținutul de Cd variază între 0,15 și 0,25%. La prelucrarea acestor concentrate în vederea obținerii zincului metalic după schema pirometalurgică, repartiția cadmiului în produsele intermediare este :

În operația de prăjire a concentratelor zincoase, sulfura de cadmiu trece în oxid și rămîne în prăjitul zincos, oxidul de cadmiu nevolatilizîndu-se la temperatura de 920—940°C la care are loc prăjirea. Următoarea fază de prelucrare este aglomerarea prăjitului zincos. Datorită temperaturii ridicate la care are loc acest proces — care în zona aprinderii șarjei poate atinge 1 200°C — oxidul de cadmiu se volatilizează parțial ; în produsele aglomerării, cadmiul se repartizează conform cifrelor cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea produsului	Repartiția Cd, % din total	Conținutul de Cd, %
Aglomerat propriu-zis	60—70	0,18—0,25
Aglomerat de sertare	25—30	0,3 —0,6
Prafuri volatile	2	0,8 —2

Aglomeratul de sertare și parțial prafurile volatile sînt recirculate în instalație ; aglomeratul propriu-zis este prelucrat în cuptoarele de distilare, în vederea extragerii zincului.

În condițiile distilării aglomeratului — temperatură 1 200—1 350°C și atmosferă puternic reducătoare — oxidul de cadmiu este 98% redus la metal ; el se volatilizează și se colectează în produsele distilării. Repartiția cadmiului în aceste produse este indicată în tabela 2.

Tabela 2

Denumirea produsului	Repartiția Cd, % din total	Conținutul de Cd, %
Praf de zinc activ	18	0,6—1,2
Zinc, tragerea I	40	0,1 - 0,2
Zinc, tragerea a II-a	12	0,05—0,08
Zinc, tragerea a III-a	5	0,02—0,04
Prafuri volatile nerecuperabile	25	—

Praful de zinc activ este parțial prelucrat în zinc metalic lingou în cuptorul rotativ de tip Théde. În cadrul acestei operații 85% din cadmiu trece în zincul metalic.

Zincul metalic de tip Théde și cel din prima tragere sînt prelucrate în continuare în instalația tip New—Jersey de rafinare a zincului pe cale termică în scopul obținerii zincului de puritate avansată. La rafinarea Zn în această instalație are loc concentrarea cadmiului în subprodusele cadmioase rezultate la coloana de Cd. Conținutul în Cd al acestor subproduse este menționat în tabela 3.

II. Schema tehnologică folosită în trecut pentru obținerea cadmiului

Pînă la intrarea în exploatare a instalației de rafinare a zincului, Cd a fost extras din aglomeratul de sertare conform tehnologiei reprezentate în figura 1.

Deficiențele acestei tehnologii sînt :

1. Randament de extracție a Cd redus (~ 25%).

2. Consum ridicat de utilități (apă, abur, energie electrică).

3. Obținerea unui metal de calitate necorespunzătoare (maximum 98,5% Cd).

4. Preț de cost ridicat al metalului.

III. Extracția cadmiului din subprodusele cadmioase rezultate la instalația de rafinare a Zn

A. Materii prime

Subprodusele cadmioase rezultate la instalația de rafinare a zincului se prezintă sub două forme :

1) praf oxidic cadmios ;

2) aliaj metalic zinc-cadmiu.

Praful oxidic este un amestec de culoare cafenie de oxid de Cd și Zn, conținînd în mod obișnuit pînă la 20% pulbere metalică. Aliajul metalic zinc-cadmiu este granular, de dimensiuni 0,1—30 mm (uneori chiar 300 mm).

În ambele subproduse conținutul de zinc variază în limite destul de largi, în funcție de modul cum este condus procesul distilării

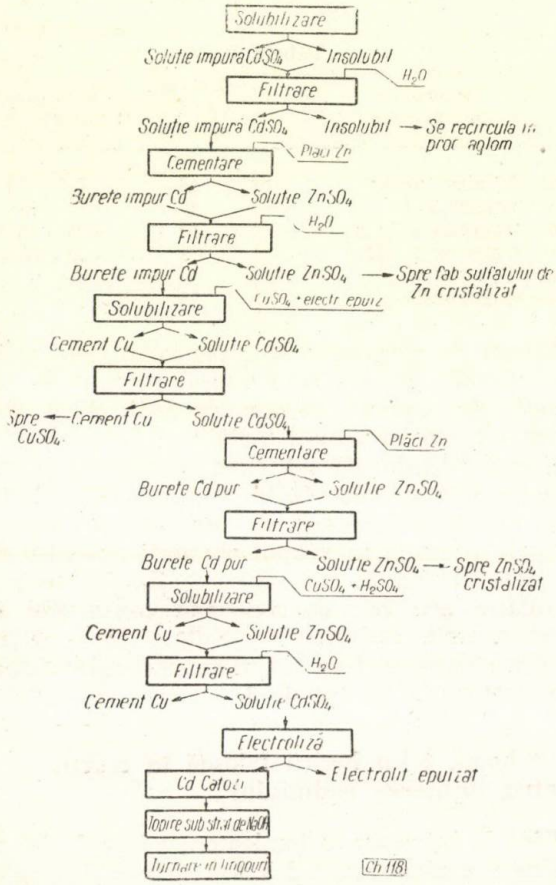


Fig. 1. Aglomerat de sertare.

în coloana de Cd a instalației de rafinare a Zn. Rezultatele analizei lor chimice sînt sintetizate în tabela 3.

cadmiu metalic cementat pe Zn. Pentru continuarea solubilizării ar fi trebuit să se lucreze în trepte, cu soluții puternic acide, de-

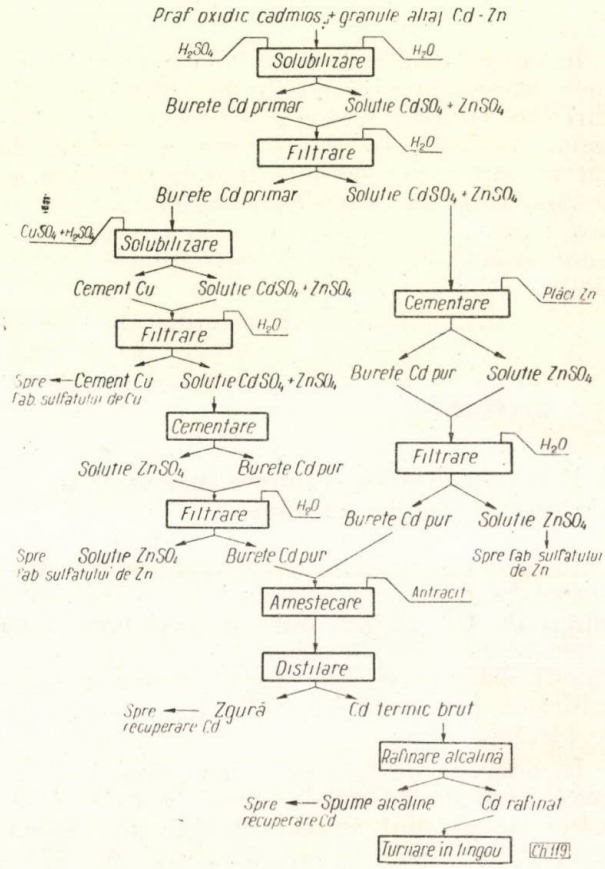


Fig. 2. Operațiile tehnologiei de prelucrare.

oarece la acidități reduse Cd metalic nu este atacat de acidul sulfuric. S-a recurs de aceea la topirea granulelor primare de aliaj și granularea în apă. După această operație solu-

Tabela 3

Denumirea produsului	Elemente, %						
	Cd	Zn	O_2	Pb	Fe	As	Sb
Praf oxidic cadmios	8—15	72—80	12—16	0,008	0,0005	0,0005	0,0007
Aliaj metalic Zn-Cd	15—25	75 - 85	—	0,008	0,0005	0,0005	0,0007

Noile materii prime se caracterizează prin conținut ridicat de Cd și puritate avansată (exceptînd Zn).

B. Schema tehnologică adoptată

Datorită faptului că Zn și Cd se găsesc în materia primă sub formă de compuși chimici ușor solubili în acid sulfuric (oxizi) și metal, procedeul de prelucrare se bazează pe solubilizarea în soluții de acid sulfuric. În solubilizarea granulelor de aliaj au existât unele greutăți, deoarece după cîtva timp granulele se pasivau prin acoperirea cu un strat fin de

bilizarea decurge destul de ușor, zincul trecînd în soluție în proporție de 95% ; structura cristalină grobă apărută în urma răcirii brusce în apă favorizează solubilizarea. Operațiile tehnologiei de prelucrare a acestor materiale sînt prezentate în figura 2.

C. Descrierea fluxului tehnologic

1. *Solubilizarea* se face în vase căptușite cu tablă de plumb, la temperaturi de 60—70°C, încălzirea realizîndu-se cu abur, numai spre sfîrșitul operației. Aciditatea inițială a soluției este de 200—250 g/l H_2SO_4 ;

în final scade la 20—30 g/l H_2SO_4, procesul solubilizării încetînd.

Solubilizarea prafului oxidic cadmios se face în vase prevăzute cu agitare; în cazul solubilizării granulelor de aliaj agitarea nu este necesară, deoarece circulația soluției are loc datorită degajării intense de H_2. Durata solubilizării este ~ 2 h în cazul prafului oxidic și ajunge la 16 h pentru materialul granular (~ 500 kg granule).

Vasele de solubilizare sînt acoperite etanș, deși pericolul degajării de gaze toxice (hidrogen arseniat sau stibiat) este exclus. Solubilizarea are loc conform reacțiilor:

a) $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$;
b) $CdO + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2O$;
c) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$;
d) $Cd + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2$;

Reacția (*d*) are loc numai la acidități ridicate (peste 150 g/l H_2SO_4 liber).

În prezența Zn metalic are loc reacția electrochimică de schimb:

e) $Zn + CdSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cd$,

potențialele normale de electrod pentru Zn și Cd fiind — 0,72 V și respectiv — 0,44 V.

Desfășurarea acestei reacții este confirmată și de consumul de H_2SO_4 sub cel stoechiometric necesar.

Din procesul de solubilizare rezultă un burete cadmios primar, care conține 80% Cd și 20% Zn, și o soluție de sulfat de Zn și Cd care conține 140 g/l Zn și 15 g/l Cd. Solubilizarea Zn se produce în proporție de 95%, iar a Cd de ~ 40%. Produsele solubilizării sînt trecute pe un filtru cu vid și spălate cu apă într-o repriză. Soluția de sulfați de Zn și Cd este trecută la cementarea Cd pe Zn, iar buretele cadmios primar la solubilizare, în vederea separării Zn.

2. *Cementarea* Cd din soluția de sulfați se face pe plăci de Zn, la temperatura de 60—70°C; soluția este de asemenea încălzită cu abur. Vasul de cementare este căptușit cu tablă de Pb și pus sub depresiune pentru evitarea degajării gazelor toxice în spațiul de lucru. Etanșeizarea vasului de cementare este preventivă, deoarece, ca și la solubilizare, degajarea gazelor toxice este practic exclusă.

Operația de cementare durează ~ 8 h pentru volume de soluție de ~ 2 000 l, la un conținut inițial de Cd de 15 g/l. Cementarea se consideră terminată cînd conținutul de Cd în soluția epuizată este sub 0,01 g/l.

Controlul soluției epuizate se face cu sulfură de sodiu. Apariția unui precipitat gălbui de sulfură de Cd indică prezența acestuia în soluție.

Cementarea cadmiului din soluție are loc în urma reacției electrochimice de schimb (*e*). Produsele cementării — burete cadmios pur și soluție de sulfat de zinc — sînt trecute pe un filtru cu vid și spălate cu apă în trei reprize. Buretele de Cd este trecut la distilare, iar soluția de $ZnSO_4$ dirijată la obținerea sulfatului de zinc cristalizat.

3. *Solubilizarea buretelui cadmios primar.* Deoarece buretele cadmios primar are un conținut ridicat de Zn — 20% — s-a recurs pentru separarea acestuia la solubilizarea în soluții acide de sulfat de Cu. Solubilizarea se face sub agitare, în vase căptușite cu tablă de plumb, la temperatura de 60—70°C. Procesul are loc prin reacțiile electrochimice de schimb:

f) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$;
g) $Cd + CuSO_4 \rightarrow CdSO_4 + Cu$,

potențialul normal de electrod al Cu fiind + 0,2 V.

Soluția inițială conține 20—25 g/l Cu și 20 g/l H_2SO_4; final ea are 10—15 g/l H_2SO_4, 40 g/l Cd, 10—15 g/l Zn și 0,1 g/l Cu. Durata operației este de aproximativ două ore pentru 100 kg burete cadmios primar. Produsele solubilizării sînt cementul de Cu metalic și soluția de compoziția menționată. După filtrare și spălare cu apă, cementul de Cu este prelucrat în vederea recuperării ca sulfat de Cu, iar soluția de sulfați este trecută la cementare. Cementarea se face în aceleași condiții; după filtrare și spălare cu apă, produsele cementării se prelucrează la fel.

4. *Amestecarea.* În vederea distilării, buretele cadmios pur se amestecă cu antracit de granulație 2—5 mm. Cantitatea de antracit adăugată șarjei reprezintă 5% din greutatea ei. Analiza chimică a buretelui cadmios pur supus amestecării este dată în tabela 4.

Creșterea conținutului de Pb, Fe, Cu etc. se explică prin impurificarea cementului cadmios final cu aceste elemente provenite din Zn tehnic pe care se face cementarea. Amestecarea se face într-o tobă prevăzută cu un ax cu palete și durează aproximativ 20 min.

5. *Distilarea șarjei.* În operațiile premergătoare distilării cementul final se oxidează parțial, conținutul în oxigen atingînd aproximativ 0,5%. Oxizii metalici apăruți vor fi reduși la metal de cărbunele din șarjă. Datorită conținutului redus de oxigen reacțiile de redu-

Tabela 4

Denumirea produsului	Elemente, %						
	Cd	Zn	Pb	Fe	Cu	Sn	Sb
Burete Cd pur	98,5 - 99,5	0,4—1,2	0,4	0,1	0,01	0,02	0,03

Tablou de comandă a unei secţii de recuperat cadmiu.

cere nu prezintă interes deosebit pentru extracţia cadmiului.

În funcţie de temperatură, la distilare se vor volatiliza acele metale care fierb la temperatură inferioară celei realizate în retortă.

Pentru uşurarea procesului volatilizării metalelor, în şarjă a fost adăugat antracit ; acesta are rolul de a da şarjei porozitatea necesară, evitînd astfel formarea unei băi metalice lichide. Temperaturile de fierbere a metalelor prezente în şarjă sînt indicate în tabela 5.

Tabela 5

Metal	Temperatura de fierbere, °C
Cadmiu	765
Zinc	907
Plumb	1525 - 1870
Stibiu	1325—1440
Staniu	2000
Cupru	2292--2837
Fier	2880

Diferenţa mare dintre punctele de fierbere a Cd şi impurităţilor va permite obţinerea în această fază a unui metal destul de pur. Pe de altă parte, în condiţiile uzinei noastre, distilarea este mai economică decît electroliza. Distilarea se face în retorte de fontă de secţiune eliptică, cu volumul util ~ 80 l. Retortele sînt montate într-un cuptor şi încălzite indirect. Schiţa de ansamblu a cuptorului de distilare este indicată în figura 3. Temperatura în interiorul retortei este de 850—900°C ; în aceste condiţii, o şarjă de aproximativ 100 kg distilă în 24 h, metalul fiind recoltat în trei etape.

Cadmiul se volatilizează, iar vaporii metalici sînt condensaţi într-un condensator de fontă plasat în faţa retortei, în exteriorul cuptorului. Temperatura în condensator este de 400—450°C.

Randamentul în metal condensat este de minimum 90%, pierderile nerecuperabile reprezentînd maximum 3% ; restul de metal rămîne în zgură. Zgura este recirculată în vederea recuperării cadmiului. Rezultatele analizei chimice a metalului obţinut la distilare sînt trecute în tabela 6.

6. *Rafinarea alcalină.* După cum se vede şi din analiza chimică a cadmiului tehnic, cu excepţia zincului, elementele se găsesc în concentraţii reduse. Prin reducerea sub 0,03% a conţinutului de zinc se poate obţine un metal cu minimum 99,9% Cd, cu largi utilizări în tehnică.

În vederea dezincării metalului brut s-a recurs la rafinarea alcalină, care se realizează uşor în practică şi nu este costisitoare. În acest scop, metalul brut este topit într-o căldare de fontă, se adaugă sub agitare continuă NaOH în amestec cu NH_4Cl şi NO_3Na. Temperatura se ridică treptat pînă la 450—500°C, menţinîndu-se la acest nivel 6—8 h. În această perioadă se culeg 4—6 scoarţe ; în final, conţinutul în Zn scade sub 0,03%. Randamentul în metal rafinat este de 96—98%, restul trecînd în spumele alcaline în care conţinutul de cadmiu atinge chiar 25%, datorită mai ales antrenării mecanice a metalului în spume.

Cantitatea de spume reprezintă maximum 10% din greutatea metalului brut supus rafinării. Dezincarea cadmiului brut se bazează

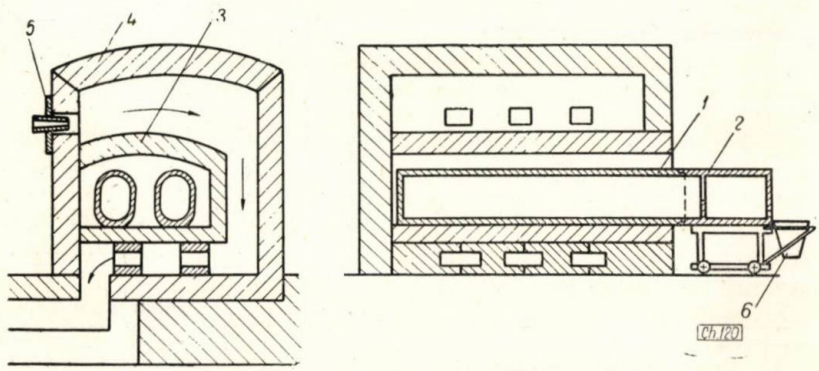


Fig. 3. Schiţa de ansamblu a cuptorului de distilare : *1* — retortă ; *2* — condensator ; *3* — mufă ; *4* — cuptor de încălzire ; *5* — arzător ; *6* — oală de turnare.

Tabela 6

Denumirea produsului	Elemente, %						
	Cd	Zn	Pb	Fe	Cu	Sb	Sn
Cd tehnic	98,8—99,2	0,3—0,6	0,015	0,001	0,001	0,005	0,001

pe afinitatea chimică mai mare a zincului față de NaOH și NH_4Cl. În spume, zincul se găsește sub formă de zincat de sodiu și clorură de zinc. Datorită conținutului ridicat de cadmiu din spume, acestea se prelucrează în vederea recuperării lui.

Înainte de colectarea ultimei spume alcaline, temperatura băii metalice se reduce treptat la ~ 350°C; metalul rafinat se toarnă în lingouri de 18—20 kg. Cînd lingourile sînt încă fierbinți se pulverizează cu clorură de amoniu pentru distrugerea peliculei superficiale de oxid formată în timpul turnării. Cadmiul metalic rafinat are compoziția chimică indicată în tabela 7.

Tabela 7

Denumirea produsului	Elemente, %						
	Cd	Zn	Pb	Fe	Cu	Sn	Sb
Cd rafinat	min. 99,9	max. 0,03	max. 0,02	max. 0,01	max. 0,0003	max. 0,0003	max. 0,0003

IV. Prelucrarea subproduselor care apar în fazele obținerii cadmiului metalic

În procesul elaborării cadmiului conform schemei tehnologice descrise rezultă, în ordinea operațiilor, următoarele subproduse:

1) soluții de sulfat de zinc;

2) cement de Cu metalic;

3) zgure cadmioase;

4) spume alcaline.

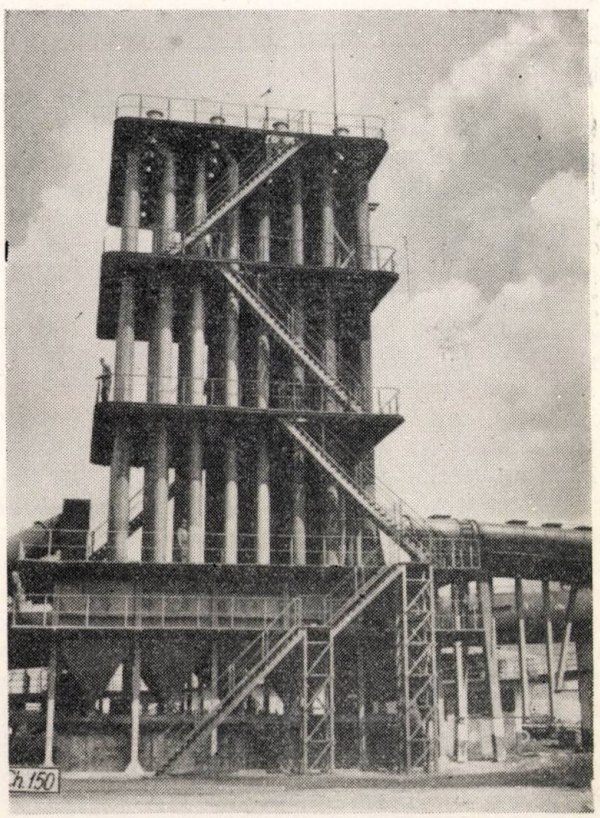
În continuare va fi descrisă sumar prelucrarea acestora în vederea recuperării componenților utili.

a) *Prelucrarea soluțiilor de sulfat de zinc.* În condițiile uzinei noastre, zincul din aceste soluții poate fi recuperat sub formă de sulfat de zinc cristalizat. În acest scop, soluțiile sînt supuse concentrării pînă la $d = 1{,}56$ g/cm^3, în concentratoare căptușite cu tablă de Pb și prevăzute cu serpentine din țeavă de Pb prin care circulă aburul. După concentrare, soluția este răcită în vase de Pb prevăzute cu agitare și cu manta dublă pentru circulația apei de răcire. Prin răcirea soluției la 18—20°C se formează cristale de sulfat de zinc care, după filtrare și uscare, sînt ambalate și constituie produs vandabil. Soluția saturată de sulfat de zinc rămasă în urma cristalizării se recirculă în proces.

b) *Prelucrarea cementului de cupru metalic.* În cuptoare cu flacără, la ~ 500°C, cuprul metalic se oxidează la CuO; după măcinarea într-o moară cu bile se solubilizează în soluții de H_2SO_4. Soluția de $CuSO_4$ se filtrează, iar insolubilul se reoxidează. Soluția de $CuSO_4$ trece la solubilizarea cementului primar de cadmiu.

c) *Prelucrarea zgurelor cadmioase.* În zgurele cadmioase rezultate la distilare, cea mai mare parte a cadmiului se găsește sub formă metalică, și numai 25% de oxid. Zgura se solubilizează de aceea într-o soluție de H_2SO_4 50 g/l în amestec cu $CuSO_4$ 25 g/l Cu. După filtrare soluția se supune cementării pe plăci de zinc, iar amestecul de antracit și cement de Cu este introdus în cuptorul de oxidare.

Buretele metalic de cadmiu rezultat la cementare se prelucrează conform procedeului indicat.



Răcitor tubular al unei instalații Wälz.

d) *Prelucrarea spumelor alcaline.* Spumele alcaline conţin Zn sub formă de zincat si clorură ; Cd apare şi sub formă metalică. În vederea recuperării Cd, spumele sînt neutralizate cu acid sulfuric şi soluţia este cementată pe plăci de zinc. Granulele de Cd metalic antrenate mecanic în spume se separă uşor pe cale gravimetrică şi se introduc la distilare odată cu cementul metalic.

Concluzii

1. Prin orientarea metalurgiei Cd spre subprodusele cadmioase rezultate la instalaţia de rafinare a zincului s-a reuşit rentabilizarea acestui produs, preţul de cost reprezentînd numai 25% din cel anterior.

2. Prelucrarea acestor subproduse permite recuperarea Cd din concentratele zincoase în proporţie de 30%, faţă de maximum 10% cît se realiza prin prelucrarea aglomeratului de sertare.

3. Randamentul total de extracţie a cadmiului din materia primă este de 92—94%.

4. Noul flux tehnologic permite recuperarea rentabilă a zincului sub formă de sulfat de zinc cristalizat.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, nr. 12, 1952.
2. I. N. Pleksin, D. M. Iuhtanov, Hidrometalurgia, Metallurghizdat, Moscova, 1949.
3. * * *, Topirea şi rafinarea Pb şi Zn în S.U.A., vol. II (Raportul misiunii de asistenţă tehnică, nr. 85), Paris, 1955.
4. M. P. Slavinski, Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor, traducere din limba rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1955.

CARBOAMONIACAŢII — ÎNGRĂŞĂMÎNT LICHID CU AZOT

Ing. Marinela Man şi ing. S. Benari

Îngrăşămintele lichide sub formă de diferite soluţii de săruri în apă, de soluţii de săruri în amoniac (amoniacaţi), de amoniac lichid şi de apă amoniacală sînt folosite din ce în ce mai mult în agricultură. În ultimii ani, experienţele efectuate pe scară largă în Uniunea Sovietică au condus la aplicarea planificată şi din ce în ce mai răspîndită a îngrăşămintelor lichide cu azot.

Atenţia acordată în ultimii ani îngrăşămintelor lichide are în primul rînd un aspect tehnico-economic.

La fabricarea îngrăşămintelor lichide, spre deosebire de cele solide, nu mai sînt necesare operaţiile de concentrare a soluţiilor şi de măcinare şi granulare a produselor solide. Producerea lor este de aceea cu mult mai simplă şi mai ieftină decît a celor solide şi aplicarea în sol poate fi total mecanizată. Se realizează astfel o economie importantă de investiţii capitale, care atinge la îngrăşămintele lichide cu azot 40% din costul fabricării îngrăşămintelor solide cu azot.

În U.R.S.S. va începe în anii septenalului şi producţia îngrăşămintelor complexe lichide care conţin amoniac, acid fosforic, sare potasică şi microelemente. Aceasta va permite folosirea unui singur fel de maşini pentru aplicarea concomitentă a substanţelor nutritive în stare lichidă. Studiile de laborator şi încercările pe cîmp din Uniunea Sovietică (Ucraina, Asia Centrală, regiunile Tula şi Irkuţk) au arătat că eficienţa agronomică a îngrăşămintelor lichide depăşeşte în multe cazuri pe a celor solide.

Folosirea îngrăşămintelor lichide întîmpină în prezent greutăţi în ceea ce priveşte transportul, depozitarea şi aplicarea. Odată cu introducerea lor a apărut necesitatea :

— construirii de depozite speciale ;

— măririi parcului de mijloace de transport ;

— construirii unor maşini speciale pentru introducerea îngrăşămintelor lichide în sol.

I. Makarov arată că în U.R.S.S. problema depozitării îngrăşămintelor lichide a fost rezolvată prin folosirea recipientelor pentru produsele petrolifere albe de la depozitele regionale şi raionale. De asemenea, a fost experimentată cu rezultate bune şi folosirea rezervoarelor de beton cu capacitatea 2 000 m^3. Transportul pe calea ferată a fost efectuat cu cisterne obişnuite pentru produse albe.

Prin îngrăşăminte lichide se înţeleg acele substanţe chimice care se prepară şi se folosesc sub formă lichidă. Ele pot fi îngrăşăminte lichide simple — care conţin un singur element nutritiv — şi îngrăşăminte lichide complexe — care conţin două sau mai multe elemente nutritive.

Cele mai importante îngrăşăminte lichide, din punctul de vedere atît al producţiei, cît şi al eficienţei agricole, sînt îngrăşămintele lichide cu azot, care au fost şi primele încercate pe scară largă, în terenurile cele mai variate. Acestea pot fi clasificate în :

— concentrate (NH_3 anhidru) ;

— soluţii apoase (apă amoniacală) ;

— soluţii în amoniac (amoniacaţi şi carboamoniacaţi).

Cel mai nou tip de îngrăşămînt lichid cu azot sînt carboamoniacaţii, obţinuţi pentru prima oară la Combinatul chimic din Lisiciansk. Aceştia sînt soluţii de azotat de amoniu în

amoniac, cu și fără uree, saturate cu CO_2.

Acest nou tip de îngrășămînt lichid cu azot prezintă față de apa amoniacală sau amoniacați unele avantaje :

— tensiunca de vapori la 40°C nu depășește 50 mm Hg, în timp ce a amoniacaților și a apei amoniacale ajunge la o atmosferă și mai mult — motiv pentru care, la încorporare și în timpul verii, sînt inevitabile pierderi mari de NH_3 ;

— conținutul în azot este aproape dublu față de cel al apei amoniacale și cel puțin egal cu cel din amoniacați ;

— carboamoniacații constituie un îngrășămînt cu azot de mare eficacitate ; prin conținutul de CO_2 legat într-o formă ușor asimilabilă, se valorifică totodată și CO_2 deșeu din industria azotului ;

— un avantaj important îl constituie și faptul că soluțiile de carboamoniacați nu sînt corosive, oțelul carbon obișnuit putînd fi folosit la fabricare, depozitare și încorporare.

Creșterea vertiginoasă a industriei de azot în țara noastră pune totodată acut și problema valorificării CO_2 deșeu ; dat fiind că adăugarea acestuia în îngrășămintele lichide nu este legată de cheltuieli importante, carboamoniacații trebuie considerați ca îngrășăminte lichide de viitor.

La ICECHIM, în cadrul laboratorului de îngrășăminte, a fost studiată obținerea carboamoniacaților prin carbonatarea soluțiilor amoniacale, cu și fără adaosuri de azotat de amoniu și uree, folosind atît gazele deșeu de la purificarea amestecului azot-hidrogen de la sinteza amoniacului, cît și gazele reziduale din industria ureei.

Studiul cineticii de absorbție a bioxidului de carbon de către soluțiile amoniacale este larg dezbătut în literatura de specialitate, însă absorbția însoțită de reacție chimică nu este suficient lămurită. Astfel, nu a fost determinată influența unor factori importanți asupra vitezei de absorbție, cum ar fi concentrația în amoniac a soluțiilor supuse carbonatării, concentrația CO_2 în gazele de carbonatare, temperatura etc.

Studii amănunțite referitoare la cinetica de absorbție a bioxidului de carbon de către soluțiile amoniac-săruri au fost efectuate pentru prima dată de A. P. Belopolski și colaboratorii lui, și se referă la soluțiile amoniac-cloruri și amoniac-sulfați. Nu există însă date care să se refere la viteza de absorbție a CO_2 în soluțiile amoniac-azotat de amoniu și amoniac-azotat de amoniu-uree, literatura de specialitate fiind complet lipsită de asemenea indicații. Existența în soluțiile amoniacale și a altor săruri constituie cauza apariției în soluție a întregului complex de procese a căror studiere este dificilă și trebuie minuțios făcută.

La carbonatarea soluțiilor amoniacale în fază lichidă pot avea loc următoarele reacții chimice :

a) Hidratarea CO_2

la valoarea *p*H 8—10,5

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$
$$CO_2 + OH' = HCO_3' \qquad (1)$$

în soluții puternic alcaline

$$CO_2 + 2OH' = H_2O + CO_3'' . \qquad (2)$$

Soluțiile folosite au avut *p*H 8,4—9,2, așa încît experiențele au fost bazate pe reacțiile (1).

b) Reacția de formare a carbamatului de amoniu

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons NH_4 + NH_2COO^- \qquad (3)$$

decurge mult mai rapid decît hidratarea CO_2 conform ecuațiilor (1) și (2).

c) Reacția de hidroliză a carbamatului

Carbamatul obținut conform ecuației (3) hidrolizează ulterior, trecînd în NH_4^+ și HCO_3'

$$NH_2COO' + NH_4^+ \rightleftharpoons 2NH_3 + CO_2' \qquad (4)$$
$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4 \qquad (5)$$
$$CO_2 + OH' \rightleftharpoons HCO_3' \qquad (6)$$

Din cele menționate reiese concluzia că, în decursul procesului de carbonatare, bioxidul de carbon se consumă pentru formarea carbamatului, care ulterior hidrolizează. În fiecare moment există în soluție un echilibru între bioxidul de carbon, amoniac și carbamat, precum și între carbamat și produsele lui de hidroliză — echilibru care se stabilește treptat, pe măsura hidratării CO_2, care este reacția cea mai lentă și limitează întregul proces de hidroliză.

Carbonatarea soluțiilor amoniac-săruri este un proces de absorbție, însoțit de reacții chimice care au loc cu viteză comparabilă cu viteza de difuziune. În acest caz, rolul de control îl are pelicula de lichid ; se poate presupune că viteza de absorbție a bioxidului de carbon în soluțiile amoniacale are loc conform ecuației :

$$V_a = K(p_1 - p_2),$$

în care :

V_a este viteza de absorbție ;

K — coeficientul de absorbție a peliculei de lichid în cazul reacțiilor chimice care decurg cu viteză moderată ;

p_1 — presiunea parțială a gazului care se absoarbe ;

p_2 — presiunea de echilibru deasupra soluției, a aceluiași gaz.

Cu cît este mai mare diferența dintre presiunea parțială a CO_2 care se absoarbe și presiunea sa de echilibru, cu atît este mai mare și viteza de absorbție, ea tinzînd spre zero atunci cînd cele două presiuni tind să devină egale.

Încercări experimentale

În laborator, obținerea carboamoniacaților a fost urmărită pe două căi :

a) prin carbonatarea apei amoniacale cu adaosuri de azotat de amoniu și uree, utilizînd CO_2 deșeu de la sinteza amoniacului ;

b) prin absorbția gazelor deșeu de la fabricarea ureei, în soluție de azotat de amoniu și uree.

În vederea elucidării unor probleme — ca temperatura optimă de carbonatare, gradul de absorbție a CO_2, viteza de absorbție a CO_2, (care reprezintă cantitatea de CO_2 în ml, absorbită de către 100 ml soluție/min, de către întreaga suprafață de absorbție menținută constantă), piederile de NH_3 — s-a lucrat la început numai cu soluții amoniacale, fără adaosuri de săruri.

Aparatura

S-a lucrat într-o instalație de absorbție compusă dintr-un vas de 750 ml, cu trei gîturi, diametrul 90 mm, și un agitator pentru agitarea atît a fazei lichide, cît și a celei gazoase. În unul din cele două gîturi subțiri ale balonului a fost introdus un termometru pentru controlul temperaturii, iar în celălalt un robinet prin care se evacuează gazele și care servește și la luarea probelor pentru analiză.

Modul de lucru

În vasul de absorbție încercat în prealabil pentru etanșeitate se suflă ~ 10 min CO_2 utilizat în experiențe. Se oprește CO_2 și se introduce soluția amoniacală ; simultan se pune în funcțiune agitatorul și în vas începe introducerea CO_2.

În procesul de carbonatare, presiunea parțială a amoniacului deasupra soluțiilor se micșorează. La presiunea totală constantă, acest lucru poate duce, la sfîrșitul carbonatării, la creșterea concentrației bioxidului de carbon în fază gazoasă. Totuși, la un volum mai mare al gazului în vasul de absorbție și la o concentrație a CO_2 de 98%, scăderea presiunii parțiale a amoniacului peste soluția care se carbonatează se compensează prin acumularea aerului în fază gazoasă, introdus odată cu bioxidul de carbon ; aceasta determină menținerea concentrației practic constante a CO_2 în fază gazoasă.

S-a lucrat cu CO_2 comprimat de 98% și soluții amoniacale de diverse concentrații. La soluțiile obținute s-a urmărit : conținutul în CO_2 și amoniac ; temperatura de cristalizare ; greutatea specifică la 20°C ; gradul de carbonatare (raportul dintre conținutul de CO_2 și NH_3 în soluție, exprimat în procente echivalenți) și pierderile de CO_2 și NH_3.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1 și în figurile 1 și 2.

Din tabela 1 reies următoarele :

— Există o viteză de carbonatare optimă — de 100—150 ml CO_2/100 ml soluție/min —

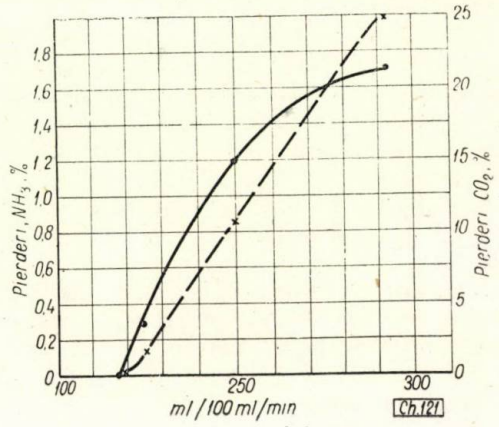


Fig. 1.

pentru care pierderile de NH_3 și CO_2 sînt de ~ 1% și cresc odată cu mărirea vitezei de carbonatare.

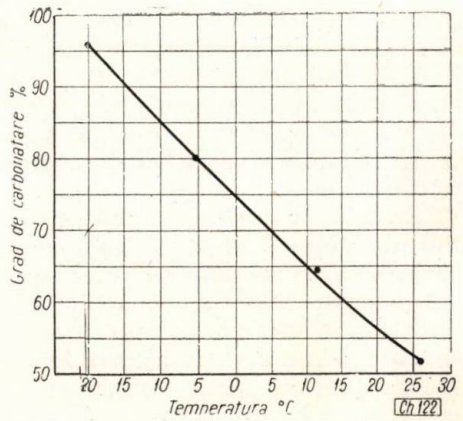


Fig. 2.

— Un alt factor care mărește pierderile de NH_3 și CO_2 este și temperatura, care trebuie menținută în timpul lucrului la 20—25°C. Acest lucru se realizează prin răcire cu apă, întrucît reacția de formare a carbonatului și bicarbonatului de amoniu este exotermă.

— Temperatura de cristalizare a soluției — pentru aceeași concentrație inițială a apei amoniacale — depinde de gradul de carbonatare, și anume crește odată cu acesta.

Aceste rezultate au fost comparabile cu datele din literatură privind solubilitatea carbonatului și bicarbonatului de amoniu.

Prin carbonatarea soluțiilor amoniacale, conținutul în NH_3 scade față de cel inițial, datorită creșterii volumului ; numai prin carbonatarea apei amoniacale nu se pot obține îngrășăminte lichide de tip carboamoniacați cu conținut de azot mai ridicat decît apa amoniacală. Obținerea carboamoniacaților cu conținut ridicat de azot este posibilă numai prin adaosuri de azotat de amoniu și uree. În funcție de proporția dintre acestea se obțin produse cu conținut variabil de azot și bioxid de carbon.

Tabela 1

CARBONATAREA SOLUȚIILOR AMONIACALE FĂRĂ ADAOSURI DE AZOTAT DE AMONIU ȘI UREE

Nr. crt.	Concentrația inițială a soluției NH_3, g/l	Temperatura de carbonatare °C	Concentrația soluției după carbonatare		Gradul de carbonatare, %	Viteza de carbonatare, ml 100 ml/min	Temperatura de cristalizare, °C	Greutatea specifică la 20°C	Pierderi	
			NH_3, g/l	CO_2, g/l					NH_3, %	CO_2, %
1	177	50	155,75	174,75	86,3	123	—7	1,046	5,3	0,2
2	177	56	156,82	153,92	78,8	210	—10	1,043	13,2	10,8
3	177	58	151,25	109,7	56,3	300	—15	1,036	17,6	30,0
4	177	25	175,8	211,6	95,3	130	+20	1,062	0	0,5
5	177	25	168,0	142,8	64,2	201	—12	1,042	1,2	11,2
6	177	25	168,6	137,5	63,0	150	—15	1,044	0,2	0,3
7	177	25	167,5	102,4	51,0	285	<—15	1,023	1,7	25,1
8	243	25	231,5	182	60,7	120	+20	1,054	1,2	1,0
9	243	25	211,0	151,3	56,7	115	—8	1,053	0,8	0,5
10	243	25	214,8	132,5	47,6	118	—15	1,051	0,5	0,2
11	260	25	235,2	172,1	55,1	125	+7	1,058	0,4	0,2
12	260	25	242,1	155,9	52,0	115	—10	1,057	—	—

Obținerea carboamoniacaților prin carbonatarea apei amoniacale cu adaosuri de NH_4NO_3 și $(NH_2)_2CO$, utilizînd CO_2 deșeu de la sinteza amoniacului

Fabricarea amoniacului în țara noastră în cantități din ce în ce mai mari ridică problema valorificării CO_2 deșeu, avînd în vedere că la sinteza unei tone de amoniac se formează ~ 2 t CO_2, care nu are în prezent nici o întrebuințare. De aceea, pe lîngă faptul că înlătură unele neajunsuri ale îngrășămintelor lichide cu azot — cum ar fi tensiunea de vapori, coroziunea — fabricarea carboamoniacaților ar constitui o cale rațională de valorificare a acestui deșeu.

Încercările efectuate au avut drept scop stabilirea unor parametri principali, ca de

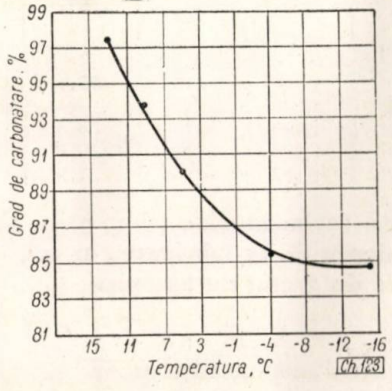


Fig. 3.

exemplu : cantitatea de NH_4NO_3 și $(NH_2)_2CO$ necesară, raportul dintre azotatul de amoniu și uree, pierderile de NH_3 și CO_2, precum și felul cum aceștia influențează caracteristicile fizico-chimice principale ale soluțiilor obținute: conținutul în elemente nutritive, temperatura de cristalizare, tensiunea de vapori.

S-a lucrat în instalația descrisă, cu o viteză de carbonatare de 110—150 ml CO_2/100 ml soluție/min, temperatura fiind menținută la 20—22°C. Timpul de carbonatare a variat în funcție de cantitatea inițială de NH_3 liber a soluțiilor.

Majoritatea încercărilor au fost făcute cu bioxid de carbon 98% ; într-o serie de în-

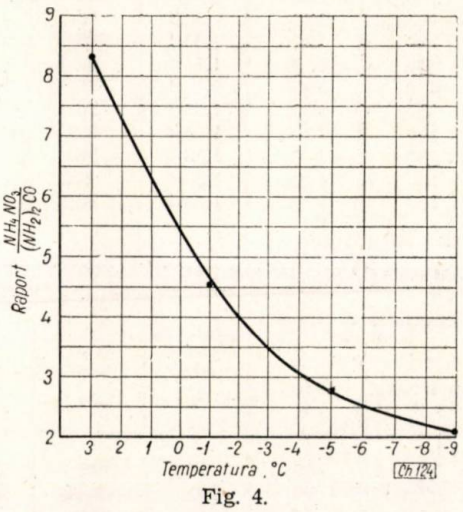


Fig. 4.

cercări a fost folosit și gaz de concentrație mai mică — de 20, 40, 60 și 80%. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 2 și în figurile 3, 4 și 5.

Din tabela 2 rezultă următoarele :

— În funcție de cantitatea de NH_4NO_3 și $(NH_2)_2CO$, precum și de raportul între acestea, se poate obține o gamă variată de carboamoniacați cu conținut total de azot de 236—450 g/l și cu conținut total de CO_2 de 260—410 g/l. Pentru aceste produse, temperatura de cristalizare a fost sub —10°C, iar tensiunea de vapori pînă la 40 mm Hg, cu mult mai mică decît a apei amoniacale 25%, care la 40°C este de 612 mm Hg.

— Conținutul de amoniac liber — și deci indirect gradul de carbonatare — determină mărimea, atît a tensiunii de vapori, cît și a temperaturii de cristalizare.

— Raportul dintre NH_4NO_3 și $(NH_2)_2CO$ influențează, de asemenea, temperatura de crista-

Tabela 2

CARBOAMONIACAȚI OBȚINUȚI CU GAZE DEȘEU DE LA SINTEZA AMONIACULUI

Nr. crt.	Materii prime		Raportul NH_4NO_3	Gradul de carbonatare, %	Concentrația CO_2, %	Compoziția carboamoniacaților				Greutatea specifică la 20°C	Temperatura de cristalizare, °C	Tensiunea de vapori la 40°C, mm Hg
	NH_4NO_3, g	$(NH_2)_2CO$, g	$(NH_2)_2CO$			Azot total, g/l	CO_2 total, g/l	NH_3 liber, g/l	NH_3 carbonatat, g/l			
1	12	12	1:1	92,8	98	240	290	14,9	172	1,053	— 3	12,1
2	12	12	1:1	71,1	98	236	260	36,5	148	1,055	—11	25,1
3	16	8	2:1	77	98	230	240	16,4	142	1,060	— 8	—
4	16	4	4:1	86,5	98	200	240	25,4	169	1,057	+ 7	18,1
5	32	8	4:1	91,8	98	240	243	14,2	152	1,070	+20	14,2
6	25	8,3	3:1	90,5	98	250	260	13,8	165	1,064	—10	20,1
7	30	10	3:1	72,5	98	248	229	49,0	140	1,063	—15	28,2
8	8	16	1:2	97,5	98	230	325	5,25	174	1,063	+13	19,6
9	8	16	1:2	85,2	98	240	305	27	150	1,060	+10	25,3
10	8	24	1:3	91	98	262	360	8,9	170	1,060	+12	12,1
11	8	32	1:4	81	98	275	355	32,5	135	1,065	+ 5	29,5
12	25	15	1,6:1	84,5	98	264	260	28,0	146	1,07	—10	40,5
13	40	30	1,33:1	95,6	98	303	324	6,40	137	1,174	—15	14,8
14	60	40	1,5:1	95,8	98	330	331	4,5	124	1,084	—17	21,5
15	80	72	1,11:1	107	98	385	403	—	110	1,090	— 8	27,1
16	166,6	20	8,33:1	105	98	371	188	—	89	1,210	+ 3	12,3
17	166 6	40	4,16:1	112	98	390	249	—	87,5	1,205	— 1	15,5
18	166,6	60	2,76:1	81,5	98	397	215	12,1	61	1,205	— 5	15,8
19	166,6	80	2,08:1	95	98	418	312	4,4	72,6	1,207	— 9	24,6
20	160	120	1,33:1	83,5	98	445	378	11,4	72	1,252	—17	27,6
21	160	120	1,33:1	107	98	450	410	—	78	1,350	—14	10,5
22	240	213	1,13:1	62,1	98	470	402	18	35	1,205	— 7	37,5
23	410	360	1,14:1	82,5	98	510	444	6,5	28,0	1,39	+ 9	21,5
24	160	120	1,33:1	76	20	424	355	9,2	—	1,250	—15	31,4
25	160	120	1,33:1	82	40	421	355	12,5	—	1,249	—15	32,2
26	160	120	1,33:1	88	60	424	357	15,6	—	1,250	—15	31,4
27	160	120	1,33:1	92	80	414	356	12,6	—	1,248	—15	23,5
28	160	120	1,33:1	98	98	444	377	11,4	—	1,252	—14	20,5

Tabela 3

CARBOAMONIACAȚI DIN SOLUȚII DE AZOTAT DE AMONIU ȘI UREE, CU GAZE REZIDUALE DE LA FABRICAREA UREEI

Nr. crt.	Cantitatea de materii prime		Gradul de carbonatare, %	Compoziția chimică				Greutatea specifică	Temperatura de cristalizare, °C	Tensiunea de vapori la 40°C, mm Hg	Pierderi	
	NH_4NO_3, g	uree, g		Azot total, g/l	CO_2 total, g/l	NH_3 liber, g/l	NH_3 carbonatat, g/l				NH_3, %	CO_2, %
1	77,1	60	57,1	398	331	48,3	64	1,194	—15	32,2	0,5	0,4
2	77,1	77	100	435,6	403,5	—	74,5	1,198	—10	19,4	0,2	0,1
3	77,1	75	61	434	371,4	25,0	47,6	1,195	—15	34,3	0,6	0,3
4	84,85	75	70	449	393	32,6	74,4	1,198	—11	30,1	0,7	0,5
5	84,85	75	67	451	390,4	30,5	75,7	1,197	—14	32,8	0,66	0,4

lizare, cantitatea mai mare de uree mărind această temperatură.

— Pierderile de NH_3 și CO_2 au fost sub 1% pentru gazele de 98% și au crescut pe măsura micșorării concentrației.

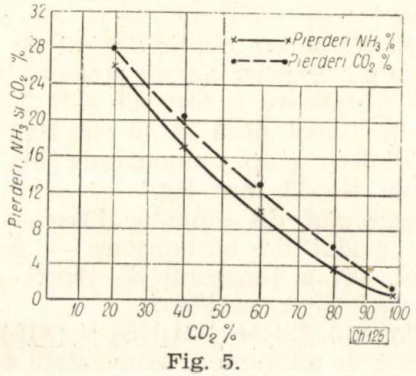


Fig. 5.

Obținerea carboamoniacaților prin absorbția gazelor deșeu de la fabricarea ureei, în soluție de azotat de amoniu și uree

Fabricarea economică a ureei este legată și de valorificarea rațională a gazelor reziduale. Mărirea capacității fabricilor existente și crearea de unități noi ridică și mai acut această problemă. Utilizarea acestor gaze la obținerea carboamoniacaților constituie o cale rațională de valorificare.

În încercările făcute a fost urmărită stabilirea posibilității de fabricare a carboamoniacaților cu conținut ridicat în azot, pornind de la o soluție concentrată de azotat de amoniu în care se dizolvă uree cristalizată și gaze de amoniac și bioxid de carbon, de compoziție

asemănătoare celor existente în fabricile de uree.

S-a lucrat în acelaşi mod şi în condiţiile descrise în ceea ce priveşte viteza de carbonatare şi temperatura, variindu-se numai concentraţia soluţiei de azotat de amoniu.

La soluţiile obţinute s-au urmărit caracteristicile fizico-chimice, precum şi pierderile de amoniac şi CO_2. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 3; din examinarea lor reiese:

— compoziţia chimică şi caracteristicile fizice ale carboamoniacaţilor obţinuţi au fost comparabile cu cele ale carboamoniacaţilor preparaţi din gaze deşeu de la sinteza amoniacului;

— pierderile de amoniac şi bioxid de carbon au fost sub 1%, comparabile cu cele obţinute în cazul cînd s-a lucrat cu CO_2 de 98%.

Concluzii

— Fabricarea carboamoniacaţilor, lucrînd după una sau cealaltă variantă, decurge în condiţii tehnologice bune.

— În funcţie de cantitatea de azotat de amoniu şi uree, precum şi de raportul între acestea se poate obţine o gamă de produse cu un conţinut variabil de azot şi bioxid de carbon.

— Probele de coroziune efectuate au dovedit posibilitatea utilizării oţelului carbon obişnuit la fabricarea, depozitarea şi încorporarea carboamoniacaţilor, accentuîndu-se şi mai mult avantajele acestora în comparaţie cu amoniacaţii.

— Fabricarea carboamoniacaţilor reprezintă o cale economică de valorificare a gazelor deşeu din industria azotului.

BIBLIOGRAFIE

1. Vilesov G. I., Ganz S. N., Lopatin C. V., Carbonaţii de amoniu, nou tip de îngrăşămînt lichid cu azot. Udobrenie i urojai, 1958, nr. 12, p. 30—36.
2. Saruhanian T. A. şi Belopolski A. P., Cinetica absorbţiei bioxidului de carbon de către soluţiile amoniacale. Comunicarea I, II, III. Jurnal prikladnoi himii, 1954, nr. 2, 7 şi 8, p. 142—147; p. 712—721; p. 822—830.
3. * * *, Patent indian nr. 59602 Fertilizer solution.
4. Benari S., Fabricarea şi folosirea îngrăşămintelor lichide, I.D.T., Bucureşti, 1960.
5. Volfcovici S. I., Tipuri noi de îngrăşăminte minerale, Zemledelie, 1960, nr. 9, p. 60—66.
6. Klevke V. A., Situaţia actuală a producţiei îngrăşămintelor cu azot în U.R.S.S. şi în alte ţări. Jurnal prikladnoi himii, 1957, nr. 12, p. 1 725—1 735.
7. Makarov I., Păstrarea şi transportul îngrăşămintelor cu azot lichide. Revista internaţională pentru agricultură, 1960, nr. 2, p. 132—141.
8. Aldrich S. R., Îngrăşăminte lichide, Agricultural chemicals, 1959, nr. 5, p. 41—43.

SINTEZA POLIVINILALCOOLULUI

Nota a III-a. **Hidroliza acetatului de metil din azeotropul cu metanol pe răşini schimbătoare de ioni de tip cationic**

L. Alexandru, F. Butaciu şi I. Balint

Din procedeul de fabricaţie pe scară industrială a alcoolului polivinilic destinat diverselor domenii de utilizare — inclusiv pentru fibre sintetice — rezultă ca produs secundar acetat de metil, conform reacţiilor:

$$CH_3COOH + CH \equiv CH \longrightarrow CH_3COOCH =$$

$$= CH_2 \xrightarrow{R} - [CH - CH_2]_n -$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad COCOCH_3$$

$$\xrightarrow[CH_3OH]{NaOH} -\left[\begin{matrix} CH - CH_2 \\ | \\ OH \end{matrix}\right]_n - + CH_3COOCH_3$$

După separarea prin filtrare a fazei solide — alcoolul polivinilic — mediul lichid se separă, prin distilare fracţionată, în două fracţiuni, şi anume: un azeotrop acetat de metil-metanol cu conţinut procentual 81 : 19, care distilă la temperatura de 54°C, şi metanol. Reutilizarea acestui azeotrop a constituit obiectul studiului nostru.

Ţinînd seamă de faptul că dintr-o tonă de acetat de vinil polimerizat rezultă 1,1 t azeotrop cu conţinut de 0,89 t acetat de metil, precum şi de puţinele utilizări ale azeotropului sau acetatului de metil ca atare, ne-am propus să descompunem acest produs în acid acetic şi metanol; după purificările respective componenţii vor fi reintroduşi în ciclul de fabricaţie a polivinilacetatului.

Căile de obţinere a acidului acetic din acetat de metil sînt schiţate în continuare; din ele rezultă posibilitatea descompunerii la temperaturi joase, în prezenţa apei şi a unui catalizator [1], şi la temperaturi înalte — cuprinse în intervalul 500—700°C — cînd din acidul acetic iniţial, prin deshidratare, rezultă cetenă [2]. Considerente tehnico-economice şi tehnologice au impus prima cale:

$$CH_3COOCH_3 \begin{cases} \xrightarrow{t^\circ <} CH_3COOH + CH_3OH \\ \xrightarrow{t >} CH_2CO + H_2O + CH_3OH \end{cases}$$

Conform indicațiilor din literatură, hidroliza propriu-zisă a acetatului de metil poate fi efectuată prin următoarele procedee :

$$CH_3COOCH_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{catalizatori acizi}} CH_3COOH + CH_3OH & [3] \\ \xrightarrow{\text{catalizatori alcalini}} CH_3COONa + CH_3OH & [4] \\ \xrightarrow{\text{rășini cationice}} CH_3COOH + CH_3OH & [5] \end{cases}$$

Din reacțiile prezentate rezultă că primul și al treilea procedeu merită să fie luate în considerare ; al doilea procedeu necesită catalizatori în raport molar față de acetatul de metil și din aplicarea lui rezultă o cantitate însemnată de acetat de sodiu, care în prezent nu are utilizări.

Din cele două procedee luate în discuție se impune în mod categoric ultimul. Avantajele constau în faptul că reacția poate fi condusă la temperaturi ridicate, în cataliză eterogenă, cînd echilibrul este puternic deplasat spre dreapta, și în tehnologia simplă și coroziunea mai moderată a aparaturii, care permit lucrul în sistem continuu.

Primele observații în legătură cu întrebuințarea rășinilor cationice drept catalizatori în reacțiile de hidroliză datează din anul 1949 [6]. Considerente teoretice privind unele aspecte ale reacției de hidroliză au fost publicate în anul 1954 [7].

Nici una din aceste lucrări nu s-a referit la aspectele practice ale problemei și nici la hidroliza acetatului de metil în prezența metanolului, așa cum rezultă, sub formă de azeotrop, la sinteza polivinilalcoolului.

Prin studiul conversiei funcție de tipul și cantitatea de catalizator, de raportul molar apă-acetat de metil și temperatură, dintr-un sortiment variat de rășini cationice cu caracteristicile menționate în tabela 1 a fost selecționat produsul cu comportare satisfăcătoare.

Tabela 1

CARACTERISTICILE RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI DE TIP CATIONIC EXPERIMENTATE

Nr. crt.	Constituția chimică	Simbol de referință	Indice de aciditate	Densitate
1	Fenolformaldehidice sulfonate	FFS	6,6	0,77
2	Cauciuc SK sulfonat	SKS	7,6	0,82
3	Sulfocarboni de :			
	tip 1	ScC	1,75	0,85
	tip 2	ScD	4	0,83
	tip 3	ScE	3,2	0,87
	tip 4	ScF	1,68	0,88
	tip 5	ScG	4,05	0,88
4	Polistiren sulfonat	P.P.S.1	2	0,75
5	Polistiren sulfonat	P.P.S.2	10	0,84
6	Poliacrilați	P.R.	2	0,70

Din figura 1 rezultă că, după comportarea rășinilor în reacția de hidroliză, acestea pot fi împărțite în trei categorii :

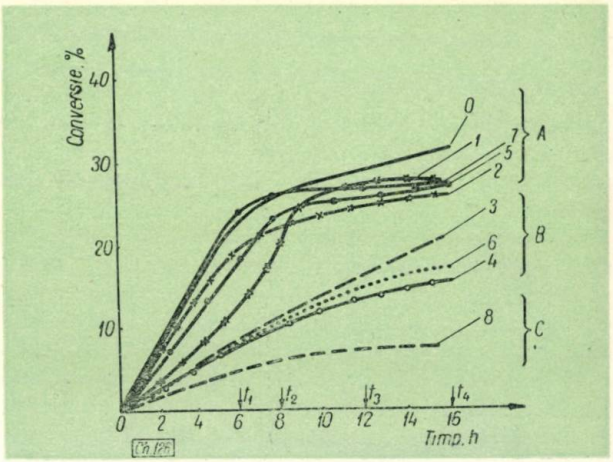


Fig. 1. Variația conversiei, funcție de tipul catalizatorului :

nr. curbei	tipul catalizatorului
0	P.P.S.2
1	ScG
2	SKS 2% catalizator
3	ScG raport molar – 1:3
4	ScD
5	ScE
6	ScF
7	F.F.S.
8	P.P.S.1 P.A.

A – rășini *p*H=1 ; polistirensulfonate ; fenolformaldehidice sulfonate.

B – rășini active *p*H=3 ; sulfocarboni.

C – rășini slab active *p*H=7 ; poliacrilați ; polistireni slab sulfonați.

a) rășini cationice puternic acide, cu *p*H apropiat de 1, care se comportă ca un acid puternic disociat, catalizînd în mod eficient echilibrul de hidroliză ;

b) rășini cationice slab acide, cu *p*H cuprins între 3 și 6, care catalizează reacția mai slab decît în primul caz ;

c) rășini cationice inactive din punct de vedere catalitic, cu *p*H apropiat de 7.

La temperatura de 67°C, rășinile de tip polistiren sulfonate și fenolformaldehidice sulfonate cu *p*H = 1 au activitatea catalitică cea mai eficace, conversia maximă atinsă în acest caz, la raportul molar al reactanților 1 : 3, fiind 35—40%. Din figura 2 rezultă că mărirea raportului molar apă-acetat de metil deplasează în mod favorabil echilibrul ; totuși, mărirea acestui raport implică greutăți în faza de separare a acidului acetic din apele de reacție, acestea fiind prea diluate.

În figura 3, în care se prezintă studiul variației conversiei funcție de temperatura la care are loc reacția de hidroliză, se observă că mărirea acestui parametru are o influență

pozitivă, astfel că timpul la care conversia ia o valoare rentabilă este micşorat de la şase

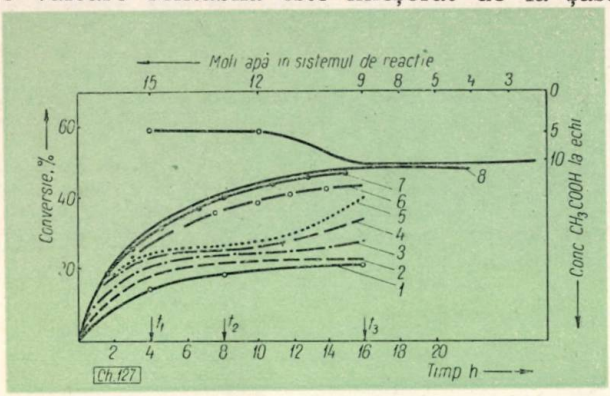


Fig. 2. Variaţia conversiei şi concentraţia acidului acetic, funcţie de raportul molar al reactanţilor:

1	raport în moli	1:2
2		1:3
3		1:4
4		1:5
5		1:8
6		1:9
7		1:12
8		1:15

la două ore. Din variaţia conversiei în funcţie de raportul molar (fig. 2) a fost calculată constanta de echilibru pentru temperatura de 67°C; valoarea ei este $2 \cdot 10^{-2}$.

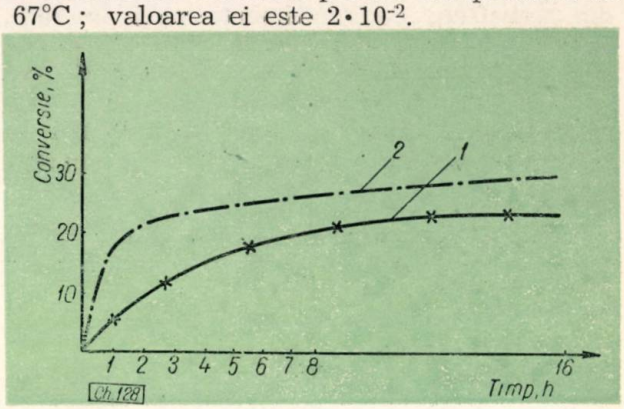


Fig. 3. Variaţia conversiei cu temperatura; raport molar — 1:3.

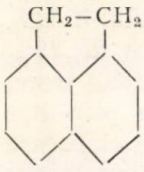
BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Pat. brit. 687902/1953.
2. Georghief K. K., Can. J. Chem. *30*, 1952, p. 332—347.
3. Tausig S., Petreanu F., C.A. *51*, 1957, p. 16063 *e*.
4. Sakada S., Pat. Japan, 2717/1953.
5. Nakas S., Pat. Japan, 1273/1954.
6. Haskell C., Hammett L. P., J. Amer. Chem. Soc. *71*, 1949, p. 1284.
7. Sidney A., Hammett B., Hammett L., J. Amer. Chem. Soc. *75*, 1953, p. 5834.

DESPRE ROLUL ACENAFTENULUI ÎN INDUSTRIA COLORANŢILOR ORGANICI

Prof. dr. I. Reichel

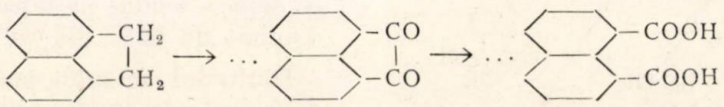
Acenaftenul se poate extrage din fracţiunile grele ale gudronului de huilă, mai ales din fracţiunea cu limitele de fierbere între 250—280°C, în proporţie de 3%. Recent [1] a fost observată formarea unor cantităţi importante de acenaften, ca produs secundar în cadrul chimizării metanului, pe linia acetilenă-acetonă.



Acenaftenul joacă un rol din ce în ce mai important în tehnologia unor coloranţi valoroşi; de aceea, deşi cantităţile utilizate sînt încă limitate, această constatare poate deveni interesantă pentru sinteza industrială a unor coloranţi de calitate superioară şi poate contribui la lărgirea gamei de sortimente ale uzinelor noastre.

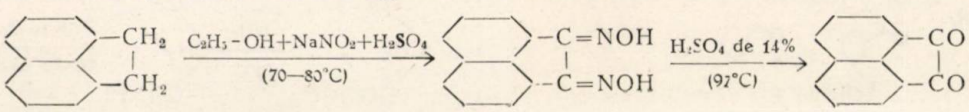
Posibilităţile de valorificare sînt variate şi se bazează pe reacţiile iniţiale de oxidare şi de condensare a acenaftenului.

Oxidarea acenaftenului duce la un amestec de produse [2], intermediarele principale şi dorite fiind acenaftenchinona şi acidul naftalic, care se formează în proporţii variabile, în funcţie de condiţiile procesului:



Acenaftenchinona se poate obţine ca produs principal, cu randamente între 40—60%, prin încălzirea acenaftenului cu bicromat alcalin şi acid sulfuric concentrat, urmată de extragerea acidului naftalic din amestec cu o soluţie apoasă de carbonat alcalin [3].

În acelaşi scop a fost recomandată şi oxidarea acenaftenului cu nitrit de etil în mediu etanolic acidulat, urmată de hidroliza acidă a dioximei intermediare:



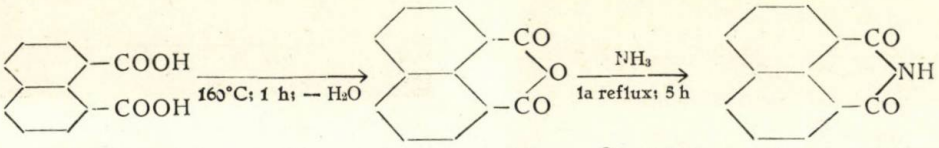
Acidul naftalic se poate obține [3,4] direct din acenaften, cu randamente pînă la 75%, prin încălzirea îndelungată la reflux cu bicromat alcalin, în mediu de acid acetic apos, sau de acid sulfuric diluat (de 2—2,5%), cît și indirect, prin oxidarea acenaftenchinonei în condiții asemănătoare și cu randamente aproape cantitative.

Într-un proces tehnologic continuu, cu o soluție apoasă neutră de $Na_2Cr_2O_7$ la 260°C și 260 at, se indică randamente pînă la 71%.

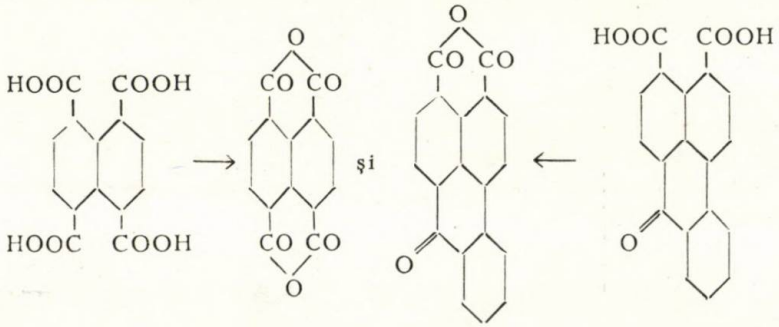
Oxidarea catalitică a acenaftenului în fază de vapori în prezența catalizatorilor pe bază de V_2O_5 duce — într-un proces care nu poate fi încă controlat în măsură satisfăcătoare — la un amestec foarte complicat de produse [2]. De aceea, această metodă nu are aplicații practice.

Pentru purificarea acidului naftalic se recomandă [5] tratarea produsului brut cu o soluție apoasă de NaOCl.

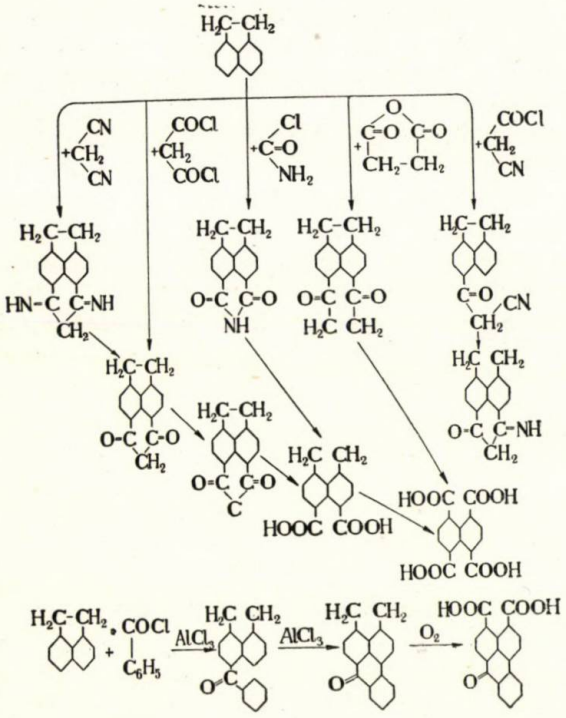
Deshidratarea termică a acidului naftalic duce la formarea anhidridei naftalice, iar prin încălzirea acesteia cu amoniac apos se obține naftalimidă. Amîndouă reacțiile decurg ușor și cu randamente aproape cantitative:



Condensarea acenaftenului cu alte produse se bazează pe reactivitatea pozițiilor 5 și 6 în reacții, sub influența catalitică a clorurii de aluminiu anhidre, urmată de oxidarea directă sau treptată a produselor condensate intermediare. În felul acesta se obțin acizi naftalen 1,4,5,8-tetracarbonic și benzantron 3,4-dicarbonic. Prin deshidratarea termică ușoară a acestor acizi peri-dicarbonici se formează anhidridele acizilor:



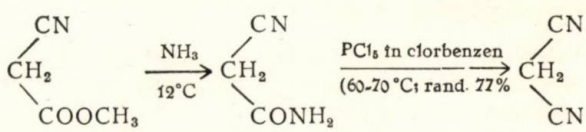
Prepararea acidului naftalentetracarbonic se poate realiza după diferite variante (schema 1).



Schema 1

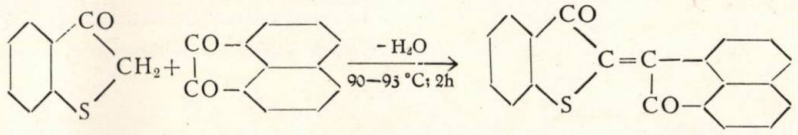
Condensarea acenaftenului cu dinitrilul acidului malonic [8] are importanță practică. Reacția are loc în prezența unei cantități mari de clorură de aluminiu, în mediu diclorbenzen și, la început, într-un curent de acid clorhidric gazos, la temperatura de 20—130°C. După distilarea solventului și turnarea reziduului în apă, dicetiimida formată cu un randament de 89% se separă prin filtrare. Oxidarea acesteia trece, fără izolarea produselor intermediare, prin etapele de hidroliză (cu HCl apos), de clorurare (cu $NaClO_3$ + HCl) și de oxidări treptate (cu $NaClO_3$ + NaOH, apoi cu $KMnO_4$), toate în mediu apos. Prin acidularea amestecului final se separă acidul naftalentetracarbonic, cu randament de 69% din cel teoretic.

Dinitrilul acidului malonic se prepară prin deshidratarea amidei acidului cianacetic, se purifică prin distilare la presiune redusă și se stabilizează cu un adaos mic de hidrochinonă, evitîndu-se astfel polimerizarea produsului:



O variantă deosebit de economică pare să fie condensarea acenaftenului cu clorură de carbamil, în mediu de tetracloretan sau de *o*-diclorbenzen, urmată de saponificarea alcalină a imidei şi de oxidarea acidului acenaften-5,6-dicarbonic. Randamentul procesului este ~ 50% din cel teoretic. Clorura de carbamil este ieftină, se obţine uşor prin acţiunea amoniacului gazos asupra fosgenului şi se izolează sub forma combinaţiei moleculare cu clorură de aluminiu.

Prin condensarea acenaftenchinonei cu oxitionaften, în mediu apos sau etanolic apos, se formează cu radamente foarte bune un colorant de cadă ecarlat-tioindigoid bine cunoscut (C.I. 73860), care mai poate fi purificat printr-un tratament scurt cu o soluţie diluată de hipoclorit alcalin :



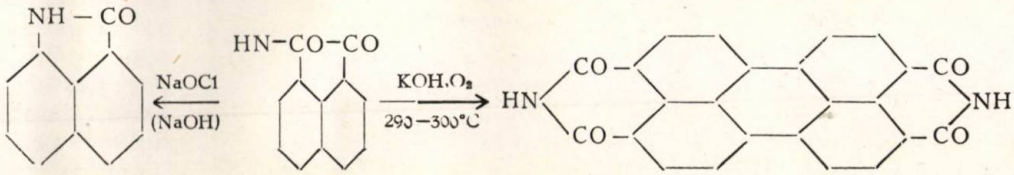
Se apreciază mai ales nuanţa deosebit de frumoasă şi rezistentă a coloraţiilor, atît pe bumbac cît şi pe lînă, obţinute cu acest colorant.

Un derivat monobromurat al acestui produs este un colorant roşu (C.I. 73865), iar un derivat aminotribromurat un colorant oranj (C.I. 73870).

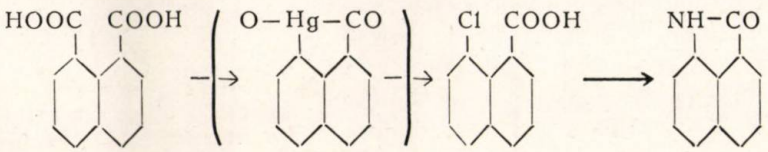
Prin amidarea anhidridei naftalice se pot obţine imide colorante, dintre care unele au găsit aplicaţii practice în domenii speciale — cum sînt de pildă colorantul galben fluorescent şi colorantul galben de dispersie.

Grupa aminică se introduce în acenaften [9] prin nitrare cu acid nitrant şi reducere cu Fe + HCl. Operaţiile de amidare nu prezintă particularităţi, iar acetilarea grupei aminice se face prin încălzire cu anhidridă acetică.

Valorificarea preparativă a naftalimidei se realizează în două direcţii principale. Prin aplicarea reacţiei de degradare Hofmann se obţine naftostiril [10], important în tehnologia coloranţilor antantronici, iar prin topire alcalină la temperatură înaltă şi cu participarea aerului se formează, cu randamente pînă la 80%, diimida acidului perilentetracarbonic [11], importantă în tehnologia coloranţilor imidazolici :

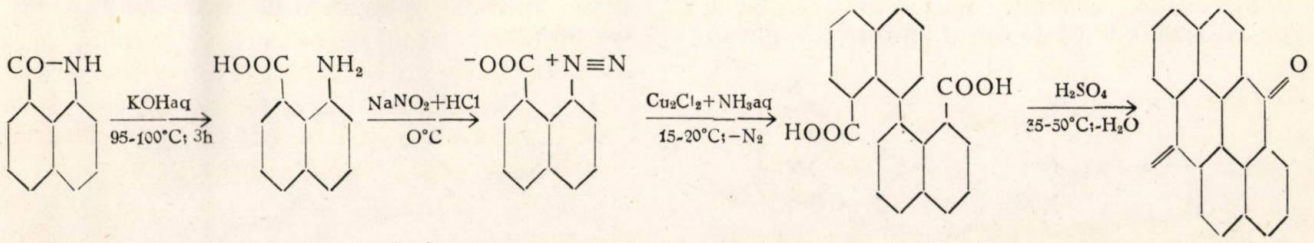


În literatură se mai descrie şi o altă variantă pentru obţinerea naftostirilului [12], care include clorurarea acidului naftalic în prezenţa unor săruri de mercur şi aminarea acidului 1-clor-8-naftoic intermediar :



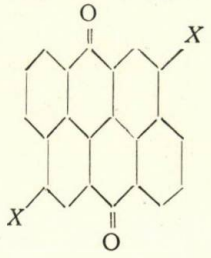
Se indică randamente mari, recuperarea reactanţilor în exces şi posibilitatea aplicării metodei la derivaţii substituiţi ai acidului naftalic.

Pornind de la naftostiril se obţine antantrona pe următoarea cale preparativă [13] :



Acidul 1,1′-dinaftil-8,8′-dicarbonic se formează cu randament de ~ 90% din cel teoretic. Deoarece antantrona nu reprezintă un colorant cu însuşiri tinctoriale superioare, produsul nu se izolează din amestecul de ciclizare, ci se halogenează imediat în continuare — cu clor gazos (la 50°C), cu brom lichid (la 35°C) şi, mai rar, cu iod metalic

(la 110—150°C) — formîndu-se antantrone 2,7-dihalogenate, care reprezintă coloranţi de cadă de mare importanţă practică :

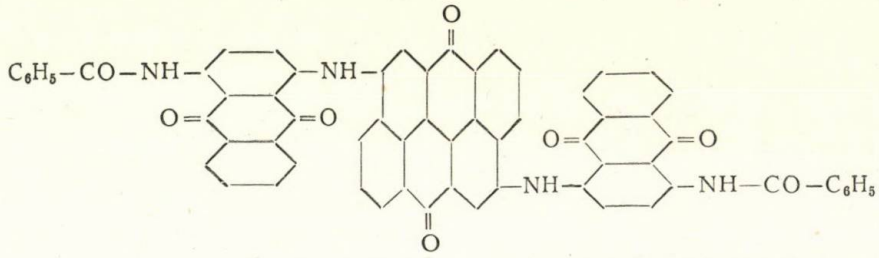


în care X = Cl este oranj strălucitor de cadă (C.I.59305)

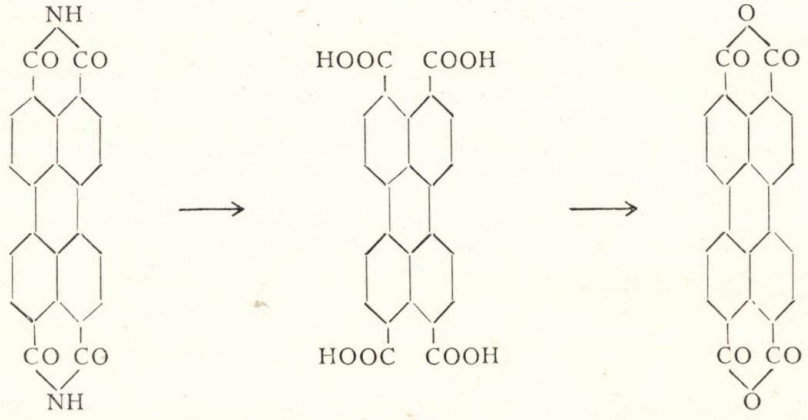
X = Br — oranj strălucitor de cadă (C.I.59300)

X = Br şi J — ecarlat de cadă (C.I.59310).

Prin arilaminarea antantronelor dihalogenate se obţin combinaţii colorante cu structură antrimidică. Derivatul arilaminat cu 1-amino-4-benzoilaminoantrachinonă este un colorant de cadă cenuşiu important (C.I.65225) :

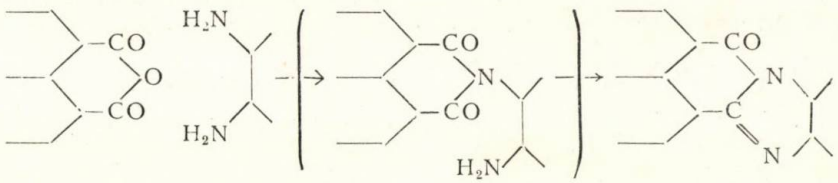


Naftostirilul poate forma punctul de plecare şi pentru sinteza altor produse colorante, de pildă pentru prepararea 4,10-dibenzoilantantronei şi a derivatului ciclizat [14]. Aceste produse nu au totuşi pînă în prezent importanţă tehnologică.



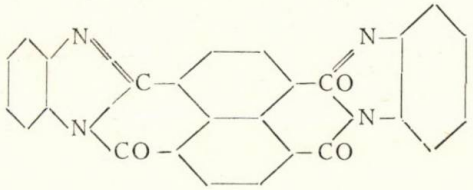
Prin hidroliza diimidei acidului perilentetracarbonic [15] cu acid sulfuric concentrat la aproximativ 200°C se formează acidul şi apoi, prin reacţia de deshidratare concomitentă, dianhidrida acidului perilentetracarbonic (v. schema alăturată).

Prin acţiunea *o*-diaminelor aromatice asupra anhidridelor acizilor peri-dicarbonici se formează produse imidazolice. Acestea reprezintă de multe ori coloranţi de cadă valoroşi :



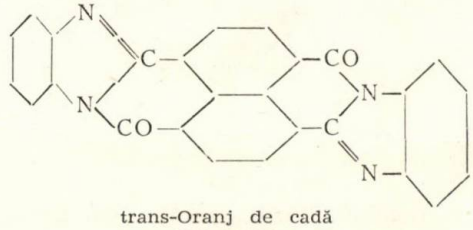
Această reacţie poate fi variată în diferite feluri, fără însă ca variantele preparative să aibă importanţă tehnologică.

Dianhidrida acidului naftalentetracarbonic reacţionează cu 1,2-fenilendiamina (în mediu de acid acetic glacial, la temperatura de 120°C, timp de 2—5 ore), cu formarea unui amestec de două produse izomere [16], care se separă prin filtrare, randamentul procesului fiind de 98% :



cis-Bordo de cadă
(C.I. 71100).

şi

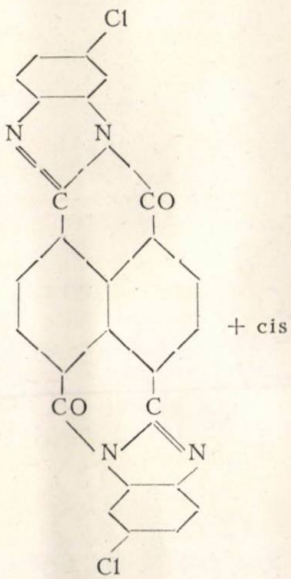


trans-Oranj de cadă
(C.I. 71105).

Ecarlat de cadă
(C.I. 71110).

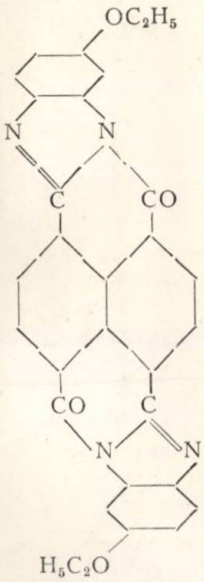
Amestecul celor două produse este un colorant mult folosit în practica coloristică. Lucrînd în mediu de piridină (în loc de acid acetic), cantitatea de izomer trans crește. Dintre produsele individuale, izomerul trans este deosebit de valoros, datorită strălucirii și intensității coloraţiei. Separarea amestecului de coloranți este posibilă și se bazează pe faptul că izomerul trans formează cu KOH, în mediu etanolic fierbinte, un produs de adiție greu solubil [17].

Efectuînd această sinteză cu 1,2-fenilendiamine substituite, se obțin coloranți modificați, din care unii au importanță coloristică. Formulele de mai jos prezintă cîțiva coloranți modificați :



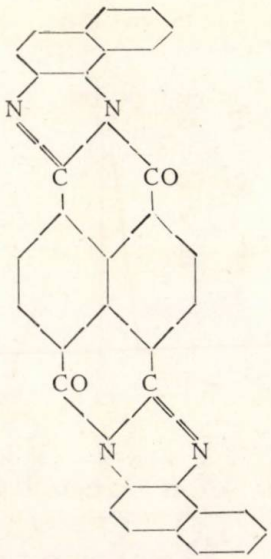
Brun de cadă pentru imprimat (C.I. 71115).

+ cis



Brun de cadă pentru imprimat C.I. 71120).

+ cis



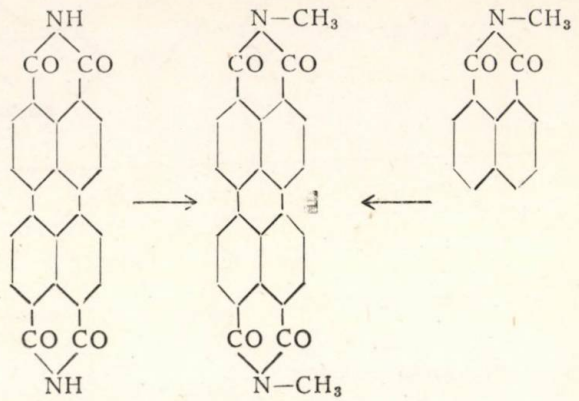
Colorant aproape negru (cadă violetă) [18].

+ izomeri

Se mai cunosc numeroase alte produse colorante imidazolice cu participarea altor acizi peri-dicarbonici. Pînă în prezent însă aceste produse nu se aplică în practică. Coloranții imidazolici din seria benzantronică au nuanțe tinctoriale de la portocaliu pînă la roșu, iar cei din seria perilenică, albastre.

De la acidul perilentetracarbonic derivă o serie de *imide colorante* importante. Chiar diimida acidului perilentetracarbonic formează o cadă roșie-violetă, care se fixează pe bumbac producînd o coloraţie bordo. Rezistența acestei vopsiri nu este însă satisfăcătoare.

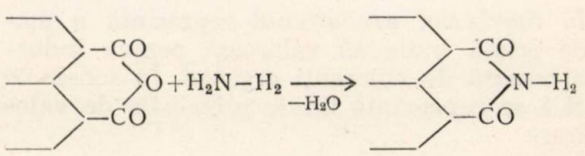
Din alchilarea grupelor iminice se obțin derivați cu însușiri tinctoriale bune. Produsul dimetilat cu clorură de metil în mediu alcalin este un colorant roșu mult aplicat și foarte rezistent pe bumbac. Același produs se poate obține și prin topirea alcalină a *N*-metilnaftalimidei :



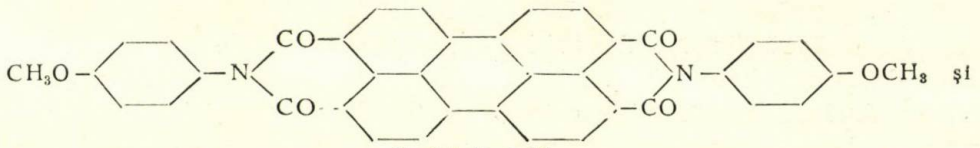
Roșu de cadă (C.I. 71130).

Halogenarea acestui colorant duce la intensificarea vioiciunii coloraţiei, dar solubilitatea colorantului în cadă scade mult.

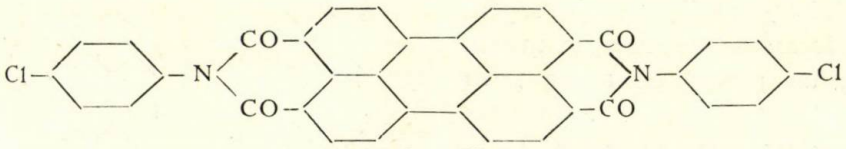
Prin arilarea grupelor iminice se obțin coloranți cu însușiri tinctoriale mai bune și cu nuanțe strălucitoare. Mai ales produsul cu participarea 4-anisidinei este valoros. Procesul tehnologic constă în arilamidarea dianhidridei acidului perilentetracarbonic :



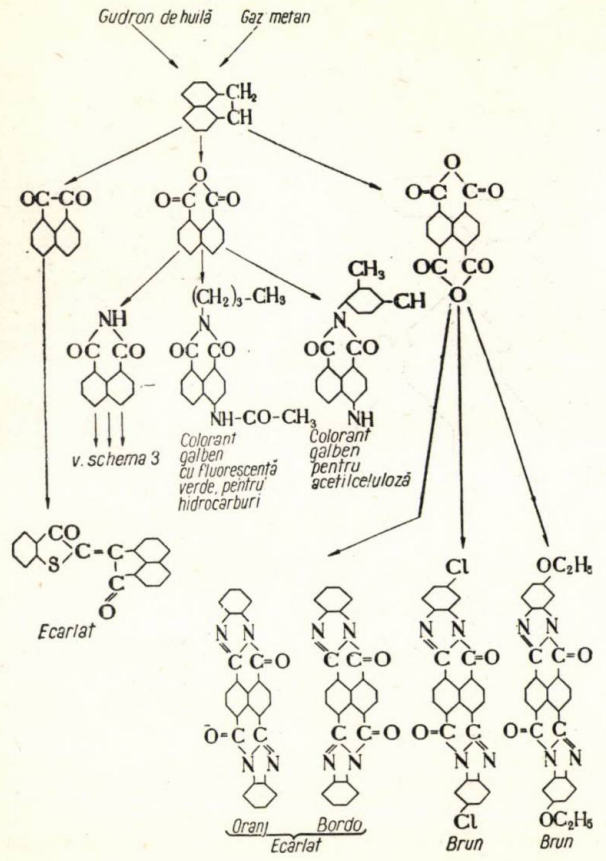
Dăm mai jos două produse importante:



Ecarlat de cadă
(C.I. 71140).



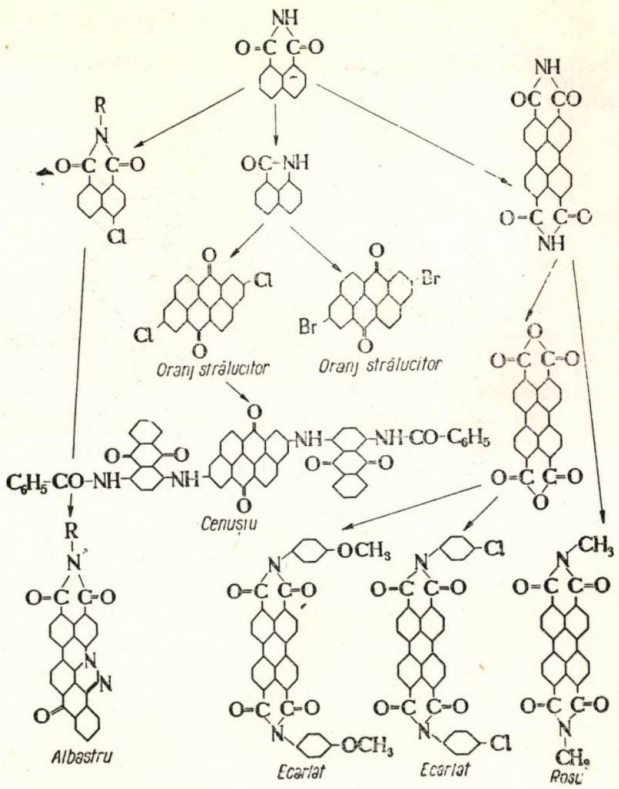
Ecarlat de cadă
(C.I. 71135).



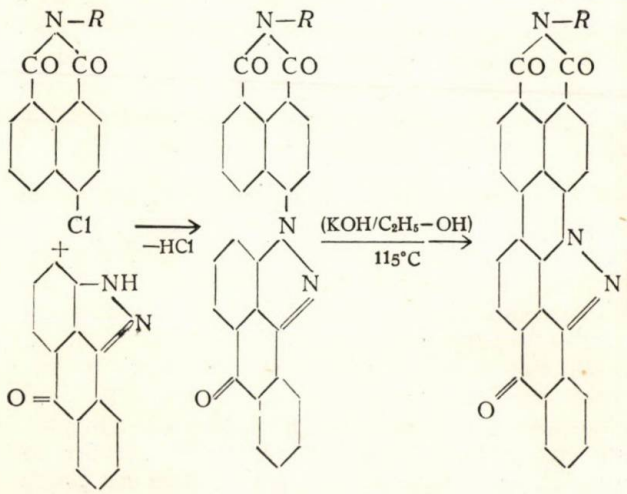
Schema 2

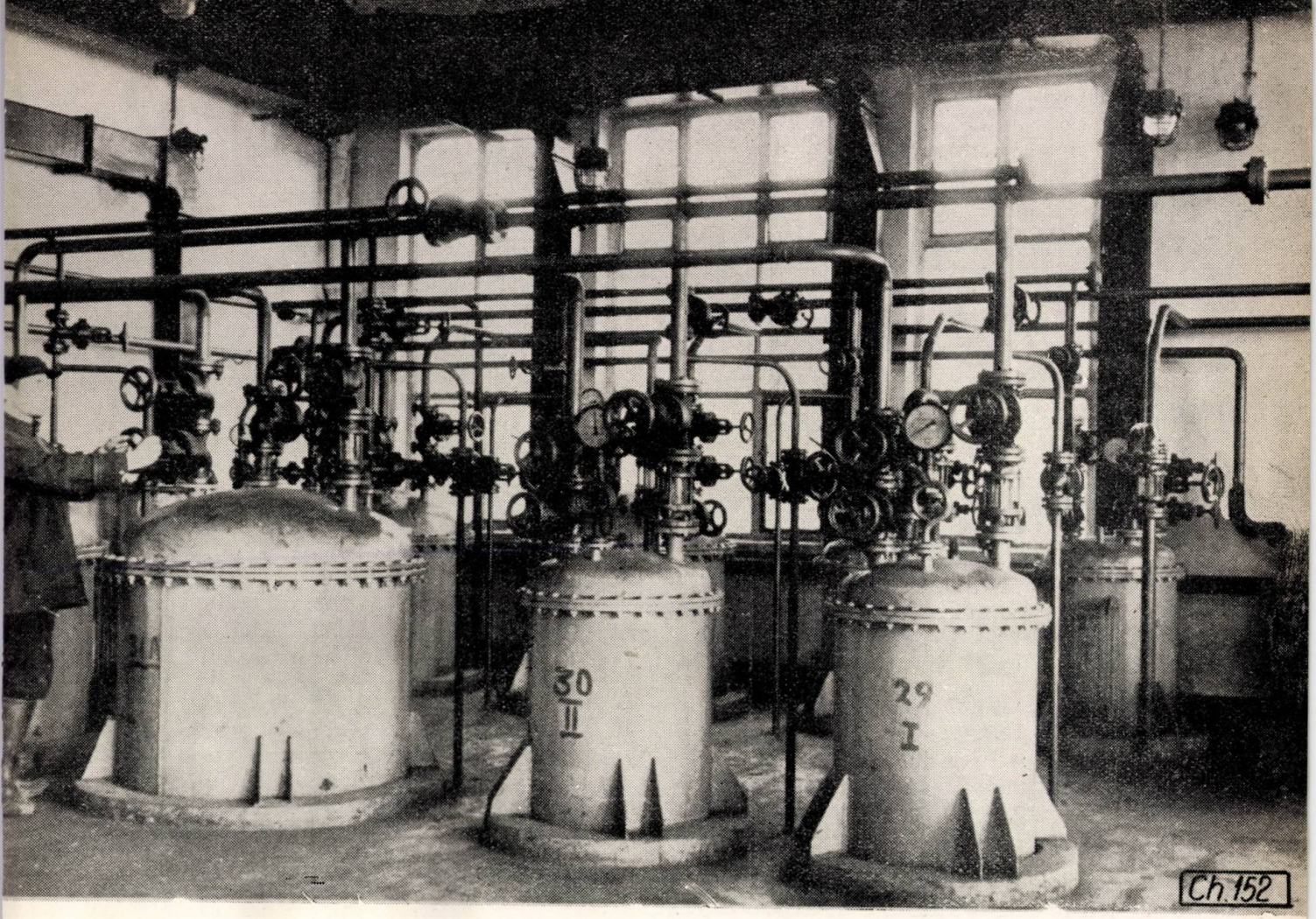
Trebuie menționat și faptul că, pornind de la naftalimide substituite, se poate realiza și sinteza unor *sisteme heteroantronice condensate*. Astfel, prin acțiunea derivatului halogenat al unei naftalimide alchilate asupra pirazolantronei și topirea alcalină-alcoolică a produsului intermediar, se formează [19] un colorant pirazolantron-naftalimidic condensat: ⟶

În concluzie, acenaftenul reprezintă o materie primă indigenă valoroasă pentru industria noastră de coloranți organici. În schemele 2 și 3 se reprezintă liniile principale de valorificare.

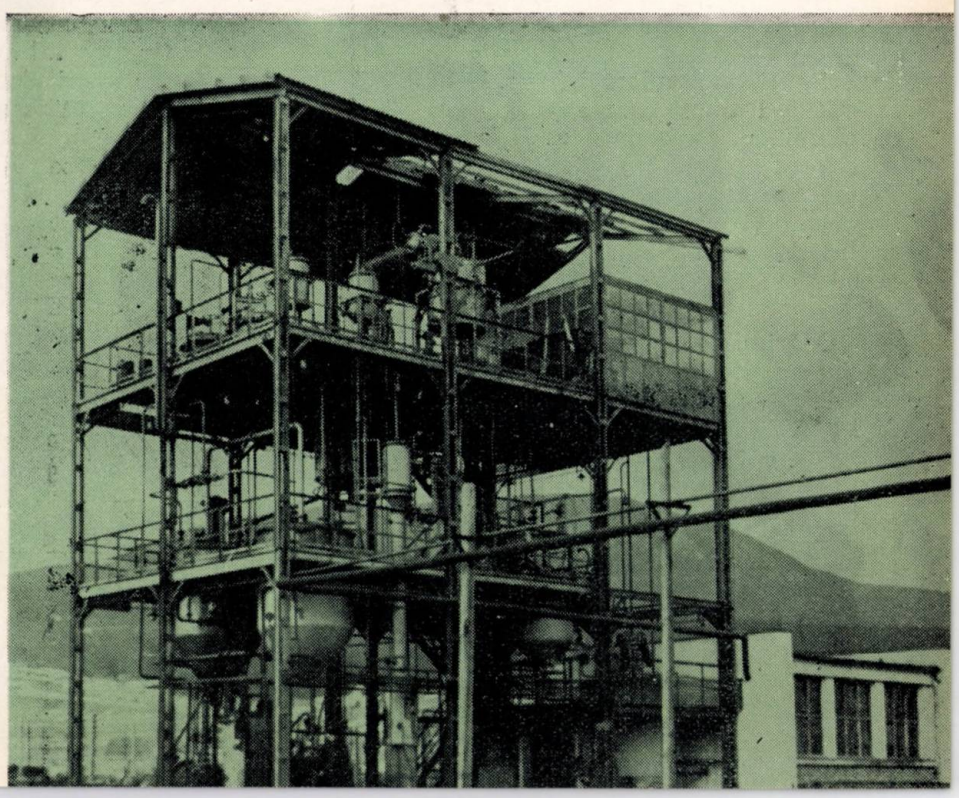


Schema 3





Fabrica de coloranți Codlea — instalația de acid naftionic.



Fabrica de coloranți Codlea — secția anilină distilare.

BIBLIOGRAFIE

1. Gurban P., Revista de Chimie, *11*, 1960, nr. 4, p. 229.
2. Vorojţov N. N., Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranţilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1954, p. 735.
3. Kiprianov A. J. şi Daşevski M. M., J. prikl. him., 7, 1934, p. 944; Daşevski M. M. şi Karişin A. P., Promîşl. org. him., 1, 1936, p. 729; Graebe C. şi Gfeller E., Ber., *25*, 1892, p. 652 şi Ann. 276, 1893, p. 1.
4. Karişin A. P. şi Fedorenko T. P., J. prikl. him., *29*, 1956, p. 955.
5. * * *, Brev. S.U.A., nr. 1943892, 1934.
6. Kiprianov A. J. şi Daşevski M. M., Anil. krasit. promîşl., 2, 1938, p. 13 şi Brev. germ. nr. 439511, F. 15, p. 294.
7. Oppenheim, Ber., 34, 1901, p. 4228; Mayer şi Stamm, Ber. 56, 1923, p. 1424; Brev. germ. nr. 542615, F. 16, p. 621.
8. * * *, Brev. germ. nr. 557665, 1929; F. 18, p. 615; JSDC, 64, 1948, p. 396.
9. * * *, Brev. S.U.A., nr. 2474185 şi Brev. brit., nr. 461569, JSDC, 66, 1950, p. 156 şi p. 654.
10. Ullmann F. şi Gassierer, Ber., 43, 1910, p. 440.
11. Porai-Koşiţ A. E. şi Pavluşenko J. S., J. obşc. him., *17*, 1947, p. 1739.
12. Corbellini, Melliand Text. Ber., 1936, p. 648.
13. * * *, Brev. germ., nr. 445390, 1925, F. 15, p. 300.
14. Dokunihin N. S. şi Gaeva L. A., Him. nauka i promîşl., 1958, vol. III (2), p. 280.
15. * * *, Brev. germ., nr. 394794, 1921, F. 14, p. 482.
16. * * *, Brev. germ., nr. 430632, 1924, F. 15, p. 788; nr. 507832 şi nr. 517195, F. 17, p. 1421 şi p. 1419.
17. * * *, Brev. germ., nr. 567210, 1930, F. 19, p. 2188.
18. Sokolova T., Deakonov J. şi Averianov N., Promîşl. org. him., 2, 1936, p. 601.
19. * * *, Brev. germ., nr. 491429, F. 16, p. 1365.

NOTĂ ASUPRA PROCEDEELOR DE SEPARARE PRIN CRISTALIZARE

Ing. I. Ciolan şi ing. A. Cornilescu

Separarea prin cristalizare şi prin evaporarea sau prin răcirea soluţiilor este o operaţie frecvent utilizată, atît în industriile organice, cît şi în cele anorganice şi metalurgice. În continuare va fi expusă separarea cristalelor din soluţiile lichide cu doi sau mai mulţi componenţi, care nu dau soluţii solide [1].

Considerăm, în interiorul unui aparat în care au loc procese staţionare de cristalizare, respectiv de dizolvare, un volum elementar v, reprezentat în fig. 1.

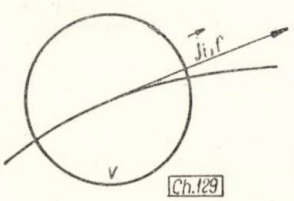


Fig. 1

Specii moleculare i ($i = 1, 2, 3, \ldots m$), constituind diferite faze f ($f = 1, 2, 3, \ldots n$), circulă prin volumul v. Debitul după linia de curent al fiecărei specii i, din faza f, constituie un curent material staţionar, adică o mărime orientată în spaţiu şi constantă în timp a cărei intensitate se măsoară în moli/m^2.h. Pentru volumul v, se notează cu $\vec{J}_{i,f}$.

Mărimile $\vec{J}_{i,f}$ pot fi reprezentate prin segmente de dreaptă, orientate întocmai ca mărimile vectoriale. Datorită simplităţii notaţiei şi a reprezentării în ansamblu a proceselor care au loc, vor fi folosite notaţiile vectoriale, în măsura în care acest lucru este justificat.

În interiorul volumului v au loc procese fizice staţionare de cristalizare, respectiv dizolvare, care afectează fluxurile $\vec{J}_{i,f}$.

Putem scrie:

$$\sum_{f=1}^{f=n} \nabla \vec{J}_{i,f} = 0 \qquad (1\,a)$$

$$\sum_{i=1}^{i=m} \sum_{f=1}^{f=n} \nabla \vec{J}_{i,f} = 0 \qquad (1\,b)$$

procesele fiind staţionare şi, ca atare, acumulările atît pentru fiecare component, cît şi de materie în general în volumul v, fiind nule. Cu m se notează numărul total de faze.

S-a considerat că există condiţii în care transportul prin difuziune poate fi neglijat.

Procedeele cunoscute de separare prin cristalizare utilizează de multe ori repetarea acestei operaţii, în scopul atingerii purităţii înalte. Soluţiile se răcesc, iar cristalele formate sînt separate prin filtrare şi retopire. Materialul îmbogăţit rezultat se răceşte din nou, cristalele se separă din nou prin filtrare; soluţia mamă se trimite înapoi la prima separare, iar cristalele trec eventual la o purificare mai avansată. Figura 2 reprezintă schematic o astfel de instalaţie.

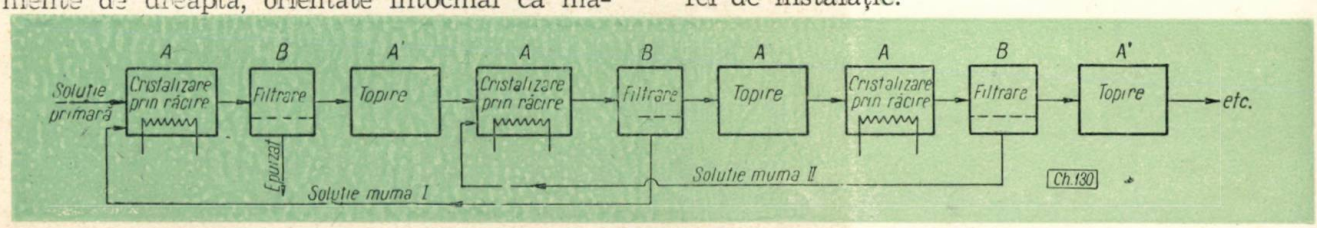


Fig. 2.

Se observă :

a) circulația de la stînga la dreapta a unor cristale, din ce în ce mai pure, și de la dreapta la stînga, a unor soluții, din ce în ce mai sărace ;

b) periodicitatea unor operații de natură termică *A*, *A'*, alternate cu altele fizice *B*.

În general, asemenea procedee se realizează discontinuu [3]. De exemplu, *p*-xilenul se separă industrial [4] prin repetarea de 2—4 ori a cristalizării după gradul de puritate dorit.

Operațiile *A*, *A'*, *B* se realizează în general pe aparate distincte. Ideea utilizării unor aparate cu funcționare combinată, care să realizeze simultan mai multe operații, a apărut cu circa zece ani în urmă și a evoluat treptat [5, 6]. Un asemenea aparat trebuie să asigure contactul în contracurent al fazelor lichide și solide, conform observației *(a)*, și să realizeze operațiile fizice și termice, conform observației *(b)*. Vom considera deci un sistem simplu : o coloană verticală în care circulă de jos în sus un curent de lichid, în contracurent cu un curent de cristale.

Figura 3 reprezintă o porțiune dintr-o asemenea coloană. Se observă că în acest caz fluxurile $\vec{J}_i$ sînt paralele. Să le împărțim în trei categorii : fluxurile de cristale $\vec{J}_c$, des-

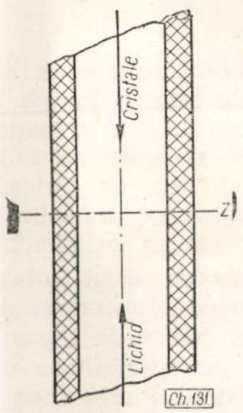


Fig. 3.

cendente, fluxurile componenților *c* din faza lichidă ascendentă $\vec{J}_l$ și fluxurile restului de componenți, din faza lichidă $\vec{J}_k$.

Considerînd o secțiune oarecare *Z* (fig. 3), relațiile (1) se transformă în :

$$\sum \nabla \vec{J}_c + \sum \nabla \vec{J}_l + \sum \nabla \vec{J}_k = 0. \qquad (2)$$

Fluxurile $\vec{J}_k$ fiind constituite din specii moleculare care nu iau parte la nici un schimb de fază și regimul fiind staționar, rezultă :

$$\sum \nabla \vec{J}_k = 0 \qquad (3)$$

ca atare :

$$\sum \nabla \vec{J}_l = - \sum \nabla \vec{J}_c. \qquad (4)$$

De asemenea, se poate scrie relația evidentă :

$$\nabla \vec{J}_{i,l} = - \nabla \vec{J}_{i,c}. \qquad (5)$$

Admițînd că :

$$\vec{J}_c = N_l \sum \vec{J}_l, \qquad (6)$$

rezultă :

$$\nabla \vec{J}_c = N_l \nabla \sum \vec{J}_l + \text{grad } N_l \sum \vec{J}_l. \qquad (7)$$

Pentru soluțiile ideale

$$N_l = e^{\frac{\Delta H_l}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T}\right)}, \qquad (8)$$

unde T_l este temperatura de topire a componentului *l*.

În soluția în echilibru cu cristalele

$$\text{grad } N_l = N_l \frac{\Delta H_l}{RT^2} \text{ grad } T \qquad (9)$$

deci :

$$\nabla \vec{J}_l = N_l \left[\frac{\Delta H_l}{RT^2} \text{ grad } T \sum \vec{J}_l + \nabla \sum \vec{J}_l \right] \qquad (10)$$

Notăm: $\frac{\text{grad } T}{RT^2} \sum \vec{J}_l = A$; $\nabla \sum \vec{J}_l = B$

de unde :

$$\nabla \vec{J}_l = N_l (A . \Delta H_l + B) \qquad (11)$$

Înlocuind cu valorile indicate în literatură [7], pentru o soluție de *o*-, *m*-, *p*-xilen, de exemplu la —50°C, se obține :

$$\nabla \vec{J}_{o,l} = 1\,530\,A + 0{,}47\,B$$

$$\nabla \vec{J}_{m,l} = 2\,620\,A + 0{,}95\,B$$

$$\nabla \vec{J}_{p,l} = 512\,A + 0{,}125\,B ;$$

în general, schimburile cele mai importante între fazele lichide și cele solide au loc în ordinea *m*-xilen > *o*-xilen > *p*-xilen.

Din literatură [5] se cunosc bine presele de licuație în care pe la partea superioară se introduc amestecuri de cristale de xileni, se presează și se încălzește la partea inferioară (fig. 4).

La partea inferioară se obţin cristale de *p*-xilen cu puritatea minimum 98%, care se topesc; topitura serveşte parţial ca flux ascendent de lichid, restul evacuîndu-se ca produs pur. Se verifică astfel calitativ relaţia (11).

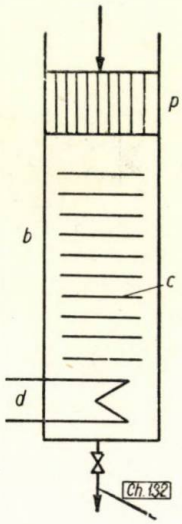


Fig. 4.

p – piston perforat; *b* – corpul presei; *c* – cristale; *d* – dispozitiv de încălzire.

La ICECHIM, cu ajutorul aparatului din figura 5, a fost încercat un sistem continuu de separare în contracurent.

În aparat se introduce de la partea superioară — sau într-o zonă intermediară — amestecul de xileni; are loc cristalizarea, datorită solei care circulă prin mantaua aparatului. Cristalele cad şi se topesc la partea inferioară încălzită, producînd fluxul ascendent de lichid. Aparatul este izolat termic. Au fost efectuate două serii de încercări. În prima a fost urmărită stabilirea eficienţei principiului de funcţionare. Pentru aceasta s-a lucrat cu aparatul descris. S-a introdus în interior un concentrat xilenic cu 50% *p*-xilen. S-a răcit la partea superioară pînă la —18°C; cristalele de *p*-xilen formate au fost topite la partea inferioară. Au fost luate probe de *p*-xilen de ~ 1 cm^3 de la baza aparatului, la intervale de ~ o oră. Concentraţia probelor în *p*-xilen măsurată cu spectrograful în infraroşu a fost mai mare de 99%.

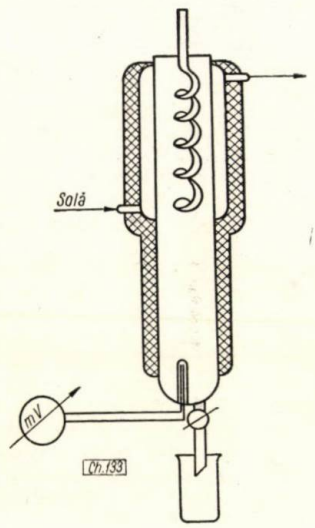


Fig. 5.

A doua serie a avut ca scop verificarea stabilităţii sistemului. S-a lucrat cu un concentrat iniţial de 85% *p*-xilen. A fost reintrodus în aparat, la partea superioară, *p*-xilenul cu o puritate mai mare de 99%, separat de la partea inferioară. S-a recirculat în felul acesta o cantitate de *p*-xilen pur mai mare decît cea existentă în aparat, sistemul rămînînd staţionar.

Debitul de produs pur a fost reglat cu ajutorul unui termocuplu introdus într-o ţeavă aflată la partea inferioară a coloanei şi care, la o funcţionare corectă, indica 13,5°C — temperatura de topire a *p*-xilenului. Răcirea la partea superioară nu a depăşit —18°C, adică nu s-au format decît cristalele de *p*-xilen.

Concluzii

Există în prezent suficiente motive teoretice şi experimentale pentru luarea în considerare a cristalizării continue în coloană, ca procedeu de separare cu perspective industriale. Procedeul odată stabilit va putea fi folosit la separarea substanţelor cristalizabile, care se topesc la temperatură suficient de joasă.

Prin introducerea unui solvent la partea încălzită a coloanei, procedeul poate fi extins la substanţe cu punct de topire ridicat. Analiza literaturii de specialitate existente arată că teoria procedeului este încă puţin dezvoltată, experimentarea şi aplicarea industrială fiind prin aceasta îngreuiate.

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu C. D., Chimie Generală OPED, 1949.
2. Ladon I. F., Bazele calculului vectorial, Editura de Stat, 1949.
3. Kasatchin A. G., Procese şi aparate principale în tehnologia chimică, Editura Tehnică, 1959.
4. * * *, Phylips Petroleum Co. *P*-xilen de 98,5—99%, Chem. Ing. Techn., 1956, nr. 10, p. 672.
5. Kobe K. A., Mc Ketta J. J., Advances in Petroleum Chemistry and Refining, vol. 1, 1958.
6. * * *, Brevet francez 1111151/1956.
7. Ciolan I., Echilibrul lichid-solid în sisteme ideale. Rev. Chim., 1956, nr. 12, p. 690.

Leforditva
1673V 3/60

CROMATOGRAFIE EXPERIMENTALĂ DE GAZE

V. Faza staţionară

D. Săndulescu

Separarea componenţilor unei probe introduse în instalaţia de c.g. se bazează pe o distribuţie diferită între faza mobilă şi cea staţionară. Funcţiunea cea mai importantă în separarea componenţilor aparţine fazei staţionare; rezultă că alegerea acestei faze staţionare, în primul rînd, si fixarea condiţiilor de lucru, în al doilea rînd, trebuie făcute pe baze raţionale, care să asigure maximum de eficacitate, separare şi rapiditate a analizei.

Stabilirea condiţiilor de lucru—temperatură, presiune, gaz purtător — a fost discutată anterior; în continuare vor fi expuse cîteva consideraţii generale legate de acţiunea fazei staţionare şi de criteriile alegerii raţionale a fazei staţionare în cîteva tipuri de analize.

Faza staţionară poate fi constituită dintr-un solid activ-adsorbant sau un lichid depus pe un solid care serveşte numai ca suport inert. Se pot utiliza ca faze staţionare şi suporţi activi cu conţinut relativ mic de lichid de acoperire; în unele cazuri, coloanele c.g. astfel obţinute prezintă avantaje deosebite faţă de utilizarea directă a suporţilor activi de adsorbţie. În ultimul timp se întrebuinţează din ce în ce mai mult coloanele capilare, în care lichidul este depus pe pereţii tubului, fără nici un suport.

Suporţii activi întrebuinţaţi în cromatografia g.s.

Cromatografia de adsorbţie g.s. a fost întrebuinţată în prima etapă de dezvoltare a metodelor de analiză c.g. şi constituie şi astăzi un mijloc eficace de separare, întrebuinţat în special în analiza gazelor rare, CO, H_2, O_2, N_2, CH_4, NO (în general gaze cu temperaturi de fierbere scăzute). În deosebi se utilizează metoda de eluţie şi, într-o anumită măsură, metoda deplasării, în cazul cînd trebuie izolate cantităţi mici de impurităţi, deoarece limitele zonelor de deplasare sînt foarte nete (Rev. Chim. *12* (1961), 1, p. 31).

În cazul analizei de elutie, instalaţia este analogă cu cea descrisă (v. III); în cazul analizei prin deplasare, înainte de a intra în coloană, gazul purtător este trecut printr-un saturator cu agentul de deplasare.

Vîrfurile de eluţie obţinute în c.g.s sînt asimetrice, în general cu o „coadă", cu atît mai mare cu cît masa moleculară a componentului este mai ridicată, şi din această cauză eficacitatea separării este mult redusă. Aplicarea metodelor de analiză c.g.s are o durată relativ mare în comparaţie cu c.g.l.; este necesară şi o cantitate mai mare de probă pentru detectare, impusă de întinderea vîrfului; volumele de reţinere depind în măsură însemnată de cantitatea de probă introdusă în instalaţie. Proprietăţile de adsorbţie variază deci în timp, coloana trebuie regenerată sau înlocuită des şi, bineînţeles, o nouă coloană nu dă rezultate reproductibile cu coloanele analog construite.

Cei mai utilizaţi suporţi activi sînt: cărbunele activ, silicagelul, alumina şi sitele moleculare.

Dimensiunile granulelor — 0,1—0,4 mm; toate materialele se degazează la temperaturi variind între 120—200°C.

Ordinea de eluţie a hidrocarburilor pentru cărbunele activ este alchene → alcani şi invers pentru silicagel şi alumină, din cauza diferenţei în natura adsorbţiei.

Cărbunele activ se utilizează în special pentru adsorbţia gazelor H_2, O_2, N_2, CO, CH_4 la temperaturi joase şi degazarea lor la încălzire ulterioară.

Figura 1 reprezintă cromatogramele obţinute cu o instalaţie cu două coloane succesive şi cu unul sau două dispozitive de detecţie şi înregistrare. Gazele intră în coloana de separare *a*, de exemplu silica-

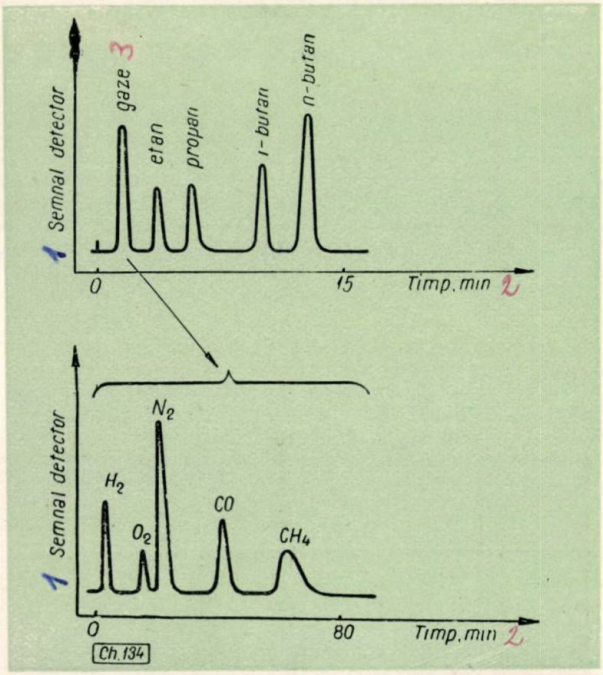


Fig. 1. Cromatograma completă a unui amestec de gaze obţinută cu două coloane: *a* — de repartiţie gaz-lichid la 25°C; *b* — cărbune activ încălzit de la −180°C la temperatura camerei.

gel cu dioctilftalat, sau coloană de repartiţie; numai prima fracţiune obţinută este adsorbită la temperatura aerului lichid pe cărbune activ, care se încălzeşte în curent de He ca gaz purtător, desorbind treptat componenţii H_2, O_2, N_2, CO, CH_4 (în cazul unui detector cu conductibilitate termică, numai la concentraţii foarte mici de H_2 conductibilitatea termică a amestecului este mai mică decît a heliului pur).

Pe cărbune activ, la temperatura aerului lichid, s-a reuşit separarea H_2, HD, D_2 cu heliu ca gaz purtător; azotul şi alte gaze mai grele sînt excluse din cauza adsorbţiei superioare adsorbţiei probei (III. Condiţiile de alegere a unui gaz purtător).

Hidrogenul poate fi separat de heliu pe cărbune activ, la temperatura camerei, cu azot sau argon ca gaz purtător; în acest caz, vîrful hidrogenului are un front întins şi nu are practic coadă (v. II).

Silicagelul poate fi folosit la analiza etilenei şi a impurităţilor obişnuite, la temperatura camerei (fig. 2).

Separarea aerului de oxid de carbon şi metan nu este posibilă decît în cazul unor cantităţi foarte mici de aer în probă, de aproximativ 10—100 p.p.m.

Cozile vîrfurilor de eluţie în c.g.s. pot fi reduse foarte mult prin utilizarea unui lichid de acoperire; de exemplu, pentru cărbune activ se poate utiliza scalanul (depus din soluţie în eter de petrol), iar pentru silicagel s-a utilizat dioctilftalatul (depus din soluţie în eter etilic).

Figura 3 reprezintă efectele lichidului de acoperire asupra separării cromatografice a alcanilor C_1—C_4:

— Capacitatea de adsorbție a suportului este redusă, ceea ce se observă prin micșorarea volumelor

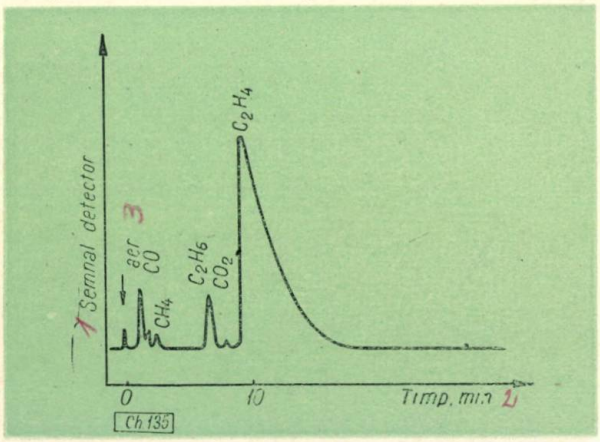


Fig. 2. Cromatograma etilenei și a impurităților obținută prin cromatografia g.s (silicagel) în regim izoterm (20°C); gaz purtător: H_2.

de reținere și posibilitatea de utilizare a unei temperaturi de lucru mai mici.

— Vîrfurile devin nete și simetrice în cazul adăugării unui lichid potrivit ca natură și cantitate.

— În general, valoarea factorului de separare

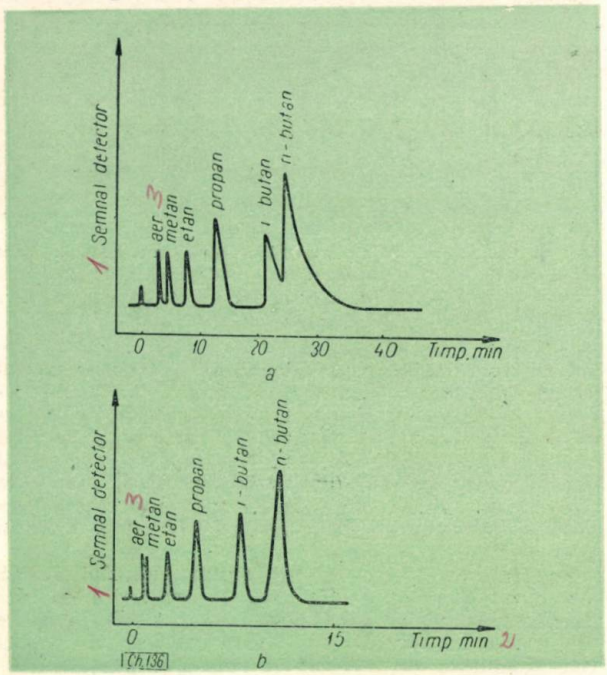


Fig. 3. Cromatograma unui amestec de alcani C_1–C_4 pe o coloană cu silicagel *a* (temperatura : 35°C) și pe o coloană cu silicagel + 7% dioctilftalat *b* (temperatura : 20°C).

(volum de reținere relativ) este micșorată, deci și selectivitatea; în unele cazuri se pot obține însă separări (s) remarcabile în comparație cu c.g.l., prin utilizarea unui anumit lichid de acoperire (Rev. Chim. *12* (1961) 5, p. 390).

Prin utilizarea unui regim anumit de încălzire a coloanei (v. IV) cu gradient mobil de temperatură, de-a lungul coloanei, sau cu regim programat, metoda c.g.s. poate fi folosită și în analiza hidrocarburilor pînă la C_6.

Un progres important în c.g.s. a fost făcut prin întrebuințarea sitelor moleculare; acești suporți selectivi de adsorbție, obținuți artificial, au o compoziție analogă cu zeoliții naturali (silicați hidratați de Al, Ca, Na, K, Ba) și corespund în general formulei zeoliților de tip A:

$$\frac{M_{12}}{z}\,[(AlO_2)_{12}\,(SiO_2)_{12}].\,27\,H_2O,$$

în care $\frac{M_{12}}{z}$ reprezintă un ion schimbabil cu sarcina z. Selectivitatea adsorbției se face în primul rînd pe baza dimensiunilor moleculelor care sînt închise în canalele rețelei cristaline a „sitei" și, în al doilea rînd, pe baza polarității caracterului de dublă legătură C=C și masei moleculare.

În unele cazuri, selectivitatea adsorbției este foarte ridicată, atingînd separarea izomerilor optic activi (V. Vîntu, D. Săndulescu, Analele Romîno-Sovietice 3 (1960), p. 99).

Sitele moleculare întrebuințate în c.g. corespund la canale cu dimensiuni apropiate de 4 Å (cu ioni de Na^+), de 5 Å (cu ioni de Ca^{2+}) și de 13 Å.

Caracteristicile de adsorbție sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE DE ADSORBȚIE ALE SITELOR MOLECULARE

Suport	Substanțe adsorbite
Site 4A și 5A	Apă, metan, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, azot, oxid de carbon, etilen, propilen, etan.
Site 5A	Butene și alchene superioare, propan și *n*-alcani pînă la C_{14}, *n*-aldehide, *n*-butanol și homologi normali. Observații. Nu se adsorb în general molecule cu dimensiuni peste 5 Å (*i*-butan și izoalcani, benzen și aromatice, ciclohexan și cicloalcani).
Site 13X	Se adsorb practic toate substanțele organice : izoalcani, hidrocarburi aromatice, cicloalcani, izoalchene, esteri, cetone, derivați halogenați, izoalcooli, eteri.

Este interesant de remarcat că utilizarea sitelor moleculare deschide nenumărate perspective în analiza chimică. Astfel, sitele moleculare pot îndeplini rolul de trapă înainte de intrarea în coloana c g, prin îndepărtarea uneia din seriile omologe a amestecului de analizat, și dă astfel posibilitatea de identificare a alteia. Prin îndepărtarea unui component care se suprapune în analiza c.g. cu un alt component, problema separării este mult amplificată.

În acest mod se poate realiza analiza completă a unor amestecuri de hidrocarburi.

Prin încălzire, componenții adsorbiți sînt desorbiți și sita este regenerată (peste 100°C).

Sitele moleculare pot constitui un suport activ de adsorbție în coloana c.g., fiind întrebuințate în special în analiza gazelor greu lichefiabile, deoarece permit o excepțională separare între O_2, N_2 și CO, chiar la temperatura camerei. Figura 4 reprezintă

analiza c.g a etilenei cu site moleculare 5A, în regim programat liniar de temperatură (compară cu fig. 2).

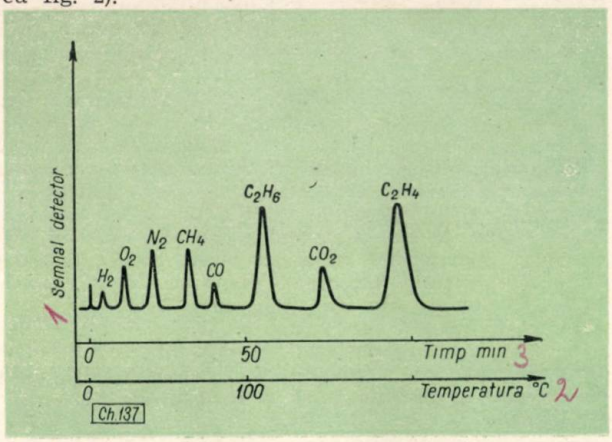


Fig. 4. Cromatograma etilenei şi a impurităţilor obţinută prin cromatografia g.s (site moleculare 5A) în regim programat liniar de temperatură (gaz purtător : He).

Figura 5 reprezintă o întrebuinţare interesantă a unui suport cu proprietăţi analoge de incluziune (V. Vîntu, D. Săndulescu, loc. citat).

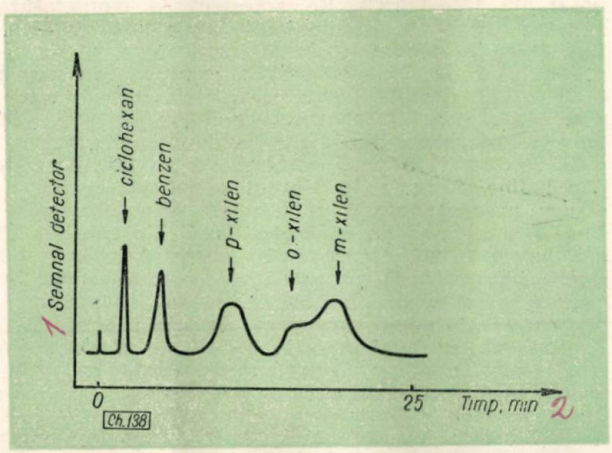


Fig. 5. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi obţinută pe o coloană cu diatomit + montmorilonit la 80°C.

Se observă posibilităţile de separare a izomerilor *o*-, *m*-, *p*-xilen şi ordinea de eluţie, care nu corespunde ordinii temperaturilor de fierbere.

Suporţii pentru fazele staţionare lichide

Suporţii întrebuinţaţi pentru lichide trebuie să fie chimic inerţi, cu o suprafaţă de adsorbţie relativ mică, sub 20 m^2/g, în general 2—5 m^2/g (faţă de ordinul sute de m^2/g în cazul adsorbţiei), cu pori mari, care să nu împiedice difuziunea, dar care să permită o bună impregnare cu lichid. În cazul porilor fini şi lungi (de exemplu silicagelul), chiar în cazul îmbibării cu lichid, vîrfurile cromatografice obţinute au în general cozi din cauza adsorbţiei reziduale.

Cei mai utilizaţi suporţi sînt diatomitele şi cărămida refractară de silice. Diatomitele sînt cunoscute sub diferite denumiri : celit 535, celit 545, chromosorb, care diferă între ele prin curba granulometrică şi proprietăţile de adsorbţie şi de filtrare. Tabela 2 prezintă analiza granulometrică a celitelor 535 şi 545.

Tabela 2

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A UNOR SUPORŢI c.g.

Domeniul	Celit 535, %	Celit 545, %
> 40 μ	17,5	24
40 — 20 μ	32	52
20 — 10 μ	32	18,5
10 — 6 μ	16	4,5
< 6 μ	2,5	1

Se pot utiliza şi diatomite din R.P.R.; sortarea potrivită c.g. (peste 20μ) se poate face uşor în modul următor : materialul se suspendă în apă într-un pahar de 18 cm înălţime (în proporţie 1:20) şi se reţine numai fracţiunea sedimentată în timp de 3 min. Diatomita sortată se usucă, se calcinează la 300°C timp de trei ore, se spală cu acid clorhidric pentru îndepărtarea fierului şi a compuşilor bazici, se spală cu apă şi se usucă. De multe ori este recomandabilă şi tratarea cu soluţie 5% hidroxid de sodiu în metanol; produsul astfel obţinut are proprietăţi foarte reduse de adsorbţie.

Un material recomandat deseori în analiza c.g., cu avantaje faţă de celit, este cărămida refractară (silicea refractară). În general, suporţii cu o densitate aparentă apropiată de 0,5 g/cm^3 dau rezultate bune.

În multe analize poate fi utilizată cu rezultate bune clorura de sodiu, care este lipsită de orice proprietăţi adsorbtive. De asemenea, pot fi utilizate granule de teflon, perle mici de sticlă, cărămidă refractară cu granulele argintate, cuarţ, nisip, carborundum.

Admiţînd completa inerţie chimică a suportului, ecuaţia înălţimii echivalente talerului teoretic (v. II,*h*), permite studiul influenţei dimensiunii granulelor asupra eficacităţii (performanţei) coloanei, celelalte condiţii de lucru fiind păstrate neschimbate. Primul termen al ecuaţiei, independent de viteza gazului, este caracteristic umplerii coloanei şi este independent de lichid, de componenţii probei sau de condiţiile de lucru alese.

Prin reducerea dimensiunilor granulelor, *h* este micşorat, deci eficacitatea coloanei creşte; dar trebuie remarcat că valoarea coeficientului λ, depinzînd de modul de umplere, creşte cu fineţea granulaţiei. Valorile probabile pentru λ la diferite dimensiuni sînt cuprinse în tabela 3 :

d	λ
70— 40 μ	8
300—150 μ	3
850—250 μ	1

Se observă că ecuaţia prevede un maximum de eficacitate a coloanei, într-un anumit domeniu de granulaţie ; experienţa verifică acest fapt. Se pot recomanda domeniile : 0,02—0,06 mm pentru granulaţia diatomitelor şi 0,1—0,6 mm pentru celelalte materiale.

Trebuie remarcat că un material fin, impregnat cu lichid, prezintă dificultăţi mari la umplerea coloanei şi nu permite umplerea uniformă; din acest motiv este preferabilă utilizarea unui material analog cărămizii refractare, cu granulaţie mai mare. Astfel produsul $2\lambda d$ este identic (~ 1 mm) pentru o coloană cu celit cu dimensiuni medii de 40 μ şi cu cărămidă refractară cu dimensiuni medii de 0,25 mm.

Valorile mari pentru λ, în cazul umpluturii fine, se datoresc apariţiei unor canale în umplutură. Uniformitatea granulaţiei ridică eficacitatea coloanei.

Un alt avantaj al utilizării unor granulaţii mai mari constă în posibilitatea utilizării unor presiuni

mai mici de gaz la intrare şi deci un domeniu limitat de viteze ale gazului în coloană (v. III).

Termenul de difuziune $2 \lambda d$ poate fi redus mult, la 0,4 mm, în cazul utilizării unor coloane cu diametru mic, de 2—3 mm, şi cu o umplutură fină.

Activitatea adsorbtivă eventuală a suportului se poate stabili în modul următor : se impregnează suportul cu cantităţi diferite de lichid şi se calculează volumul de reţinere specific (V_R, v.II), care trebuie să rămînă constant, independent de încărcarea suportului. O activitate relativ mare a suportului se observă şi din existenţa cozilor la vîrfurile de eluţie

Cantitatea de fază staţionară lichidă

Ultimul termen din ecuaţia înălţimii echivalente a talerului teoretic reprezintă efectul fazei staţionare, atît prin grosimea stratului depus, cît şi prin coeficientul de distribuţie (v. II). O micşorare a cantităţii de lichid depus pe suport ridică eficacitatea şi rapiditatea de separare a coloanei cromatografice. Figura 6 reprezintă efectul variaţiei cantităţii de

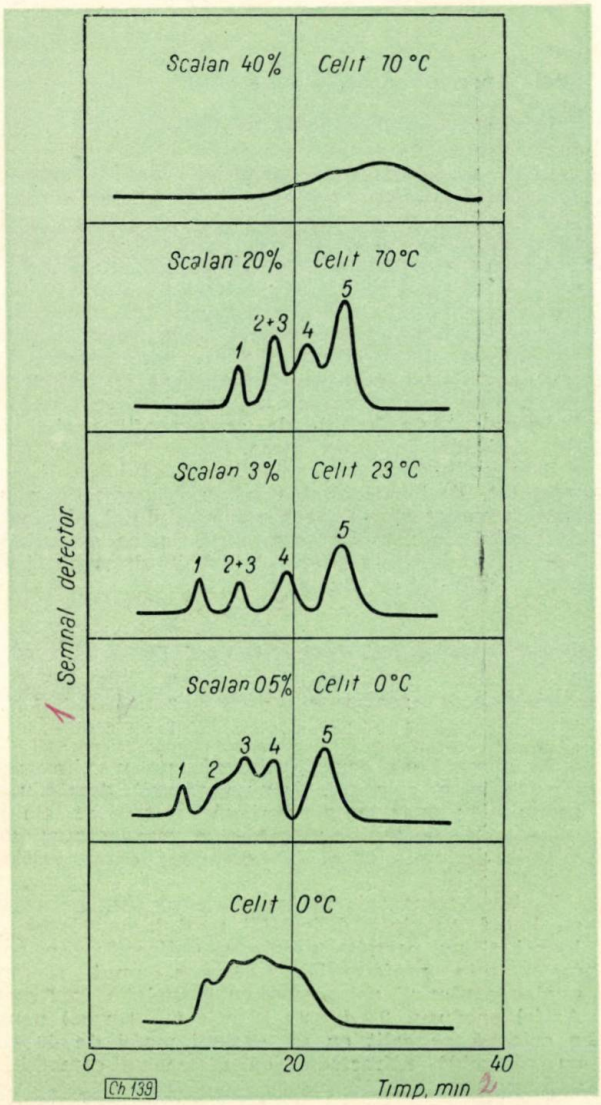


Fig. 6. Efectul cantităţii de lichid asupra separării : coloana : scalan + celit

componenţi : *1*—2,2-dimetilbutan ; *2*—2,3-dimetilbutan ; *3*—2-metilpentan; *4*—3-metilpentan; *5*—*n*-hexan.

scalan depus pe celit, asupra separării c.g. a unor hidrocarburi izomere, cu temperaturi apropiate de fierbere, de la 49,7°C (2,2-dimetilbutan) pînă la 68,8°C (*n*-hexan). Scăderea cantităţii de scalan permite prin micşorarea volumelor de reţinere şi micşorarea temperaturii de lucru.

Probabil că pentru un optim de funcţionare a fiecărei instalaţii — cantitatea de probă şi sistem de introducere (v. IV), coloană, detector—corespunde o anumită cantitate de lichid depus. Din examinarea rezultatelor experimentale se recomandă în general un conţinut de 15—20% lichid; se obţin rezultate foarte bune, în unele cazuri chiar şi cu 1—5%. În cazul unor materiale cu o porozitate redusă (clorura de sodiu, granule argintate, perle de sticlă), cantitatea de lichid este de maximum 3—5%.

În cazul cantităţilor foarte mici de lichid, coloanele sînt în general lungi (6—15 m) şi cantităţile de probă introduse trebuie să fie foarte mici, ceea ce impune utilizarea unor detectori de mare sensibilitate.

Impregnarea suportului şi umplerea coloanei

Lichidul în cantitatea dorită se dizolvă într-un solvent potrivit (eter etilic, eter de petrol, alcool metilic, acetonă, clorură de metil sau etil); în soluţia astfel preparată se introduce suportul bine uscat (la 120—140°C). Se amestecă la temperatura camerei sau se încălzeşte pe baia de apă, cu atenţia cuvenită pentru evitarea exploziilor şi incendiilor, pînă la îndepărtarea solventului; în unele cazuri, dacă lichidul permite, ultimele urme de solvent sînt îndepărtate prin încălzire în vid, la temperatură corespunzătoare lichidului utilizat.

Se recomandă o nouă sortare, pentru îndepărtarea părţii fine, formate în timpul depunerii lichidului, sau a unor granule mari formate prin aglomerare. Limita superioară de încărcare cu lichid este fixată de suport; după impregnare, suportul trebuie să curgă liber, fără ca granulele să adere între ele. Se cîntăreşte suportul înainte şi după impregnare, pentru a determina cantitatea de lichid depus.

Umplerea coloanei trebuie făcută cu o deosebită grijă; după cum s-a arătat, umplerea cu un material prea fin este dificilă şi neuniformă. Rezultate bune au fost obţinute în cazul coloanelor de 4—6 mm diametru interior şi de 2—3 m lungime, prin următorul procedeu de umplere : se astupă un capăt al coloanei, drepte şi bine curăţate, cu un dop de vată de sticlă sau de sită metalică; umplutura se adaugă treptat, printr-o pîlnie mică fixată la celălalt cap al tubului; coloana se ridică încet şi prin învîrtire în poziţia verticală, se bate în podea de cîteva ori pentru o bună tasare şi se repetă operaţia; cantitatea de umplutură introdusă de fiecare dată nu trebuie să depăşească cîţiva mm în lungimea coloanei ; după umplerea coloanei, care durează, în general, cîteva ore, se astupă şi al doilea capăt cu un dop de vată de sticlă bine presat.

Coloana se îndoaie cu raza mai mare de 10—15 cm (ceea ce evită micşorarea eficacităţii la îndoire, v. IV), sau se utilizează dreaptă dacă termostatul permite aceasta.

Valorile caracteristice separării cromatografice se calculează ca valori medii obţinute pentru cîteva coloane umplute în mod analog sau pentru aceeaşi umplutură cu care se reumple succesiv coloana; coloana se cîntăreşte înainte şi după umplere, pentru determinarea cantităţii de fază staţionară.

Întrebuinţarea unor vibratoare mecanice (aparat de masaj sau motor cu came care lovesc coloana) nu dă rezultate bune în comparaţie cu umplerea manuală. Suportul trebuie impregnat înainte de introducerea în coloană (impregnarea în coloană micşorează de 20—50 ori eficacitatea).

Umplutura nu trebuie îndesată cu bagheta, ci tasată liber, numai prin lovire sau vibraţie.

Coloana capilară este umplută cu soluție într-un solvent foarte volatil (de exemplu CH_3Cl), care conține faza staționară, și trecută treptat printr-un cuptor la 100°C, pentru îndepărtarea completă a solventului; în acest mod, stratul de lichid depus pe peretele tubului capilar are o grosime uniformă, de 3 000—5 000 Å.

Înainte de utilizarea efectivă în instalație se recomandă trecerea gazului purtător prin coloană, dacă este posibil la temperatură ridicată, pentru îndepărtarea completă a substanțelor volatile; aceste substanțe dau nestabilitatea de funcționare a detectorului. În unele cazuri s-a arătat că o coloană intră în regim de funcționare după 24 h de spălare cu gaz.

Stabilitatea coloanei la temperaturi ridicate

Una dintre problemele dificile în c.g. la temperatură ridicată este pierderea de lichid prin deplasarea prin umplutură, datorită trecerii gazului purtător. Cel mai bun mijloc de a reduce această pierdere, observată mai ales la coloanele preparative, cu diametrul mare, este utilizarea unei cantități mici ($< 10\%$) de lichid depus pe suport; efectul pierderii de lichid se observă la introducerea unor cantități mari de probă, deoarece se formează soluții cu o viscozitate mică, care curg ușor prin suport.

O coloană cu bună stabilitate nu trebuie să prezinte o pierdere mai mare de 1 mg/h (pentru detectori foarte sensibili); în multe cazuri este admisibilă și pierderea de maximum 1 g/min.

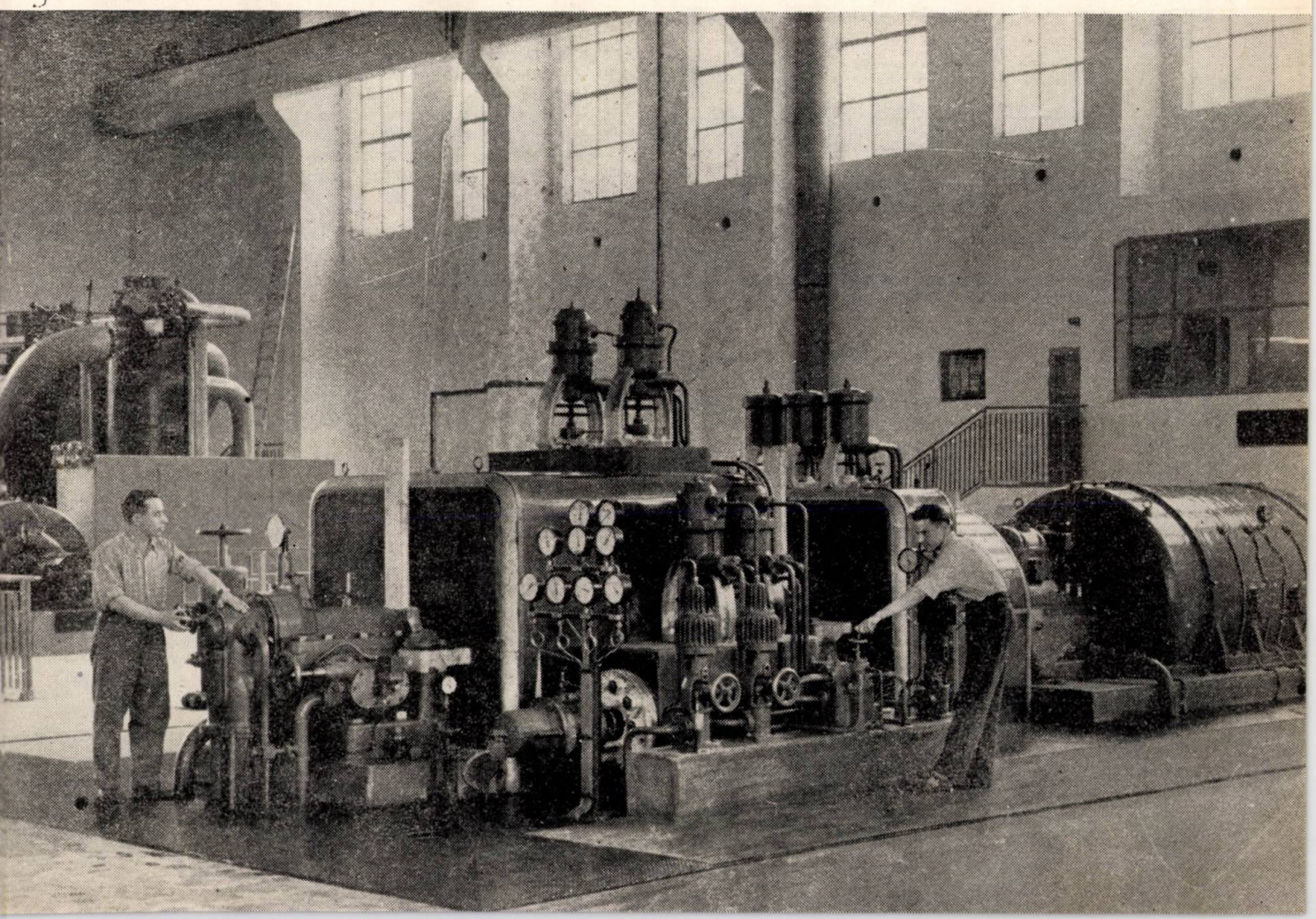
În cazul lichidelor relativ volatile este indicată utilizarea unui saturator înainte de coloană și a unei porțiuni de suport uscat după coloană, care oprește lichidul să ajungă la detector.

Prin pierderea de lichid, eficacitatea inițială a coloanei scade; același rezultat se obține în cazul unei reacții de descompunere pe suport sau cu proba introdusă.

Apariția solventului în gazul purtător împiedică buna funcționare a detectorului, modificînd linia de bază.

O coloană se menține la eficacitatea inițială timp de sute de analize consecutive, dar, în general, această conservare este bună numai cînd coloana este continuu în funcțiune.

Uzinele de produse sodice Ocna-Mureș — vedere generală a turbogeneratorului.



APARAT PENTRU ÎNREGISTRAREA AUTOMATĂ A RADIOACTIVITĂȚII HÎRTIILOR CROMATOGRAFICE

N. Martalogu, T. Născuțiu și N. Scînteie

Metoda cromatografiei pe hîrtie este din ce în ce mai solicitată pentru rezolvarea unor probleme de radiochimie. Operația cea mai delicată, în cazul acestei metode, constă în modul de localizare a substanțelor separate. Substanțele neradioactive pot fi localizate prin pulverizarea cromatogramelor cu reactivi de culoare sau de fluorescență, precum și cu ajutorul diferitelor metode fizico-chimice. În cazul substanțelor radioactive se impune măsurarea radioactivității de-a lungul întregii benzi cromatografice. Acest lucru se realizează măsurînd activitatea radiațiilor din porțiune în porțiune și reprezentînd grafic rezultatele obținute. Acest mod de măsurare necesită un timp destul de îndelungat și, în cazul lucrărilor în serie, analiza benzilor cromatografice este greoaie.

Pentru o mai rapidă măsurare a radioactivității cromatogramelor, autorii au construit un aparat care permite obținerea comodă a repartiției activității prin înregistrare grafică, automată, pe o hîrtie milimetrică. Maximele curbelor obținute indică poziția substanțelor separate, iar profilul și lărgirea vîrfurilor dau dimensiunile spoturilor, permit calcularea valorilor R_F, precum și măsurarea suprafețelor acestora în vederea determinărilor cantitative.

În figura 1 se vede schema bloc a aparatului, care cuprinde dispozitivul de deplasare a benzilor cromatografice și sistemul de înregistrare a radiațiilor (contor, numărător, integrator, potențiometru înregistrator). Figura 2 reprezintă dispozitivul care permite mișcarea uniformă a benzii cromatografice prin fața unui contor corespunzător radiației studiate. Deplasarea acesteia se face cu ajutorul unui motor sincron, care angrenează păpușa mobilă a dispozitivului.

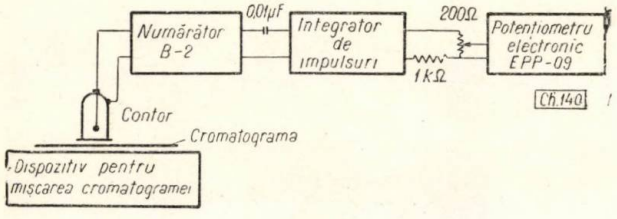


Fig. 1. Schema bloc a aparatului pentru înregistrarea automată a radioactivității hîrtiilor cromatografice.

Impulsurile primite de contor sînt trecute la un integrator electronic de impulsuri, care permite citirea intensității medii de radiații în punctul respectiv al cromatogramei. Integratorul s-a cuplat la un potențiometru electronic înregistrator (tip ЕПП-09). Pentru alimentarea contorului s-a folosit un numărător de particule sovietic (tip B-2).

Motorul se poate cupla cu angrenajul păpușii mobile care deplasează banda cromatografică de la un capăt la altul, cu ajutorul unei manete fixate la dispozitiv. Simultan cu cuplarea manetei începe și deplasarea hîrtiei milimetrice a potențiometrului înregistrator.

În vederea unei rezoluții optime pentru maximele de activitate radioactivă, în fața contorului s-au prevăzut fante, din plăci metalice reglabile, care permit alegerea unei deschideri adecvate. În cazul radioactivității α se folosesc ca fante foițe subțiri de aluminiu (1—2 mm); pentru radiațiile β se folosesc plăci de aluminiu mai groase, iar pentru substanțele emițătoare de radiații β și γ, fantele sînt confecționate din plăci de aluminiu și plumb. Plăcile de aluminiu ale fantei se așază deasupra

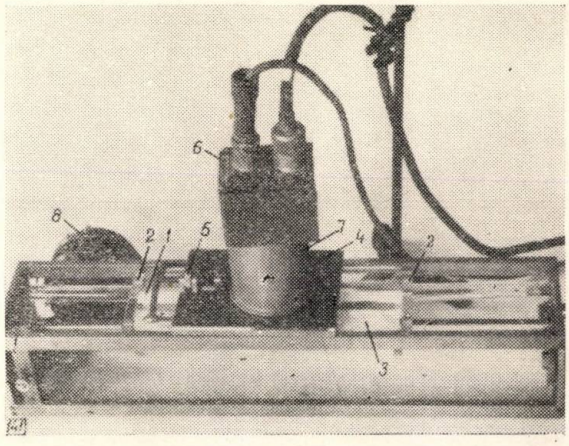


Fig. 2. Dispozitivul pentru mișcarea hîrtiei cromatografice : *1* — hîrtia cromatografică; *2* — cleme pentru fixarea cromatogramei ; *3* — păpușa mobilă; *4* — blocul cu fante; *5* — șurub pentru reglarea fantelor; *6* — preamplificator; *7* — ecran pentru protecția contorului; *8* — motor sincron; *9* — maneta de pornire; *10* — rotițe pentru mișcarea manuală a păpușii mobile.

cromatogramei; între ele și contor sînt așezate plăcile de plumb. Prin acest aranjament se micșorează acțiunea radiației de frînare care ar rezulta de la emițătorii β.

În cazul substanțelor γ-active, datorită caracterului exponențial al absorbției cuantelor γ, ar fi necesar un strat de protecție prea gros; în modul acesta, activitatea substanțelor separate ar fi diminuată, din care cauză nu se pot face măsurători de activități γ.

Pentru alegerea optimă a grosimii fantelor, în tabela 1 sînt indicate grosimile plăcilor de aluminiu necesare pentru absorbția completă a radiațiilor β de o energie dată.

Pentru măsurarea activității particulelor α a fost utilizat un ecran cu sulfură de zinc adaptat la un fotomultiplicator. În cazul substanțelor β- sau β,γ-radioactive s-au utilizat contoare frontale (tip MST-17, PST-40, SI-3B etc.); ultimul contor, avînd o fereastră cu diametrul de aproximativ 4 cm, este adecvat pentru măsurarea benzilor cromatografice mai late.

Tabela 1

GROSIMEA PLĂCILOR DE ALUMINIU NECESARĂ ABSORBȚIEI COMPLETE A PARTICULELOR β DE DIFERITE ENERGII

Energia maximă a radiației, MeV	Grosimea plăcii de aluminiu *, mm	Energia maximă a radiației, MeV	Grosimea plăcii de aluminiu *, mm
0,1 —0,25	0,2	1,25—1,5	2,5
0,25—0,50	0,6	1,5 —2,0	3,5
0,50—0,75	1	2,0 —2,8	5
0,75—1,00	1,5	2,8 —3,0	5,5
1,00—1,25	2	3,0 —3,8	8

*) Valorile s-au corectat în funcție de grosimea plăcilor de aluminiu prevăzută în STAS 428-49.

Dispozitivul construit permite montarea rapidă a oricăruia dintre contoarele indicate, precum și a ecranelor respective. În cazul contoarelor β, distanța de la cromatogramă la contor se poate regla, în funcție de activitatea substanțelor separate, prin intermediul unei tije metalice pe care se fixează catodul contorului. Dispozitivul permite de asemenea citirea cromatogramei în ambele sensuri de deplasare a păpușii mobile.

Profilul curbei înregistrate poate fi influențat de mai mulți factori, și anume :

— lărgimea fantei ;

— viteza de deplasare a cromatogramei prin fața ferestrei contorului ;

— viteza hîrtiei înregistratoare ;

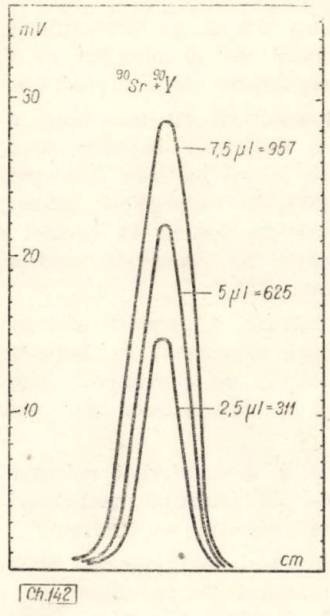
— fluctuațiile statistice ale radioactivității.

Lărgimea fantei se alege în așa mod încît să permită o separare convenabilă a două spoturi vecine. Ea nu trebuie să fie prea mică, pentru a nu diminua activitatea măsurată, și nici prea mare, pentru a nu influența asupra rezoluției spoturilor.

Viteza cu care cromatograma se deplasează prin fața contorului poate fi variată cu ajutorul unui dispozitiv mecanic și se alege în funcție de desimea maximelor radioactive, precum și de precizia cu care dorim să obținem rezultatele.

Determinări cantitative pot fi făcute prin măsurarea ariilor maximelor radioactive cu un planimetru sau printr-un alt procedeu.

În figura 3 se arată rezultatele obținute cu o soluție de azotat de stronțiu marcat cu ^{90}Sr (cu ^{90}Y descendent). Din această soluție s-au pipetat pe cromatogramă volume de 2,5, 5 și 7,5 mm^3, la distanțe de 2 cm. Pentru o viteză de deplasare a cromatogramei de 1,5 cm/min, erorile de determinare cantitativă nu depășesc 5%. În condiții de lucru mai îngrijite această eroare se poate micșora.



Ch.142

Fig. 3. Măsurarea ariei spoturilor unor soluții de $^{90}Sr(NO_3)_2$ cu ^{90}Y descendent.

Încercările efectuate cu aparatul descris mai sus au permis o diminuare considerabilă a timpului de citire a benzilor radiocromatografice.

Institutul de fizică atomică al Academiei R.P.R.

ANALIZA GAZELOR DE CRACARE PRIN CROMATOGRAFIA GAZ-LICHID

Dr. A. Pop și chim. I. Munteanu

Institutul PETROCHIM-Ploiești

Gazele de cracare constituie una dintre cele mai importante materii prime pentru chimizare. Metodele de analiză a acestor gaze au preocupat pe mulți cercetători, care au folosit, în cromatografie, diferite aparate și tehnici pentru realizarea lor.

În general, atît în cromatografia gaz-solid, cît și în cromatografia gaz-lichid, cercetarea metodelor analitice urmărește găsirea adsorbantului sau a lichidului de repartiție cel mai convenabil care, într-o coloană cromatografică, să asigure condițiile cele mai bune, pentru ca toți componenții individuali ai amestecului de analizat să poată fi caracterizați calitativ și măsurați cantitativ.

În domeniul gazelor de cracare, cît și al altor amestecuri similare, diferiți autori au stabilit metode cromatografice de analiză cu performanțe diferite : Turkeltaub N. M. [1] analizează amestecuri simple, de patru componenți, prin metoda cromatotermografică ; Sventițkii E. I. și colaboratorii [2], prin adsorbție pe silicagel și termodesorbție, analizează amestecuri ce cuprind hidrocarburi C_2—C_4 saturate și nesaturate, fără ca să cuprindă seria întreagă a hidrocarburilor din gazele de cracare ; Frederiks E. M. și Brooks F. R. [3], folosind o metodă gaz-lichid pe o coloană de 50 de picioare cu dimetil sulfolan pe „celit", analizează astfel de gaze, reușind să separe dubletul izobutenă--1-butenă, dar avînd suprapuneri ale fracțiunii C_5 peste unele butene ; etanul se separă incomplet de etenă.

Janak J. [4] utilizează o coloană mixtă de zeolit de sodiu și dibutilftalat pe zeolit de sodiu, cu care separă izobutena-1-butena, dar nu separă C_2H_4—C_2H_6. Nu arată cum se separă celelalte butene izomere.

Rouit C. [5] folosește simultan, pentru separarea amestecului, o coloană cu dioctilftalat și alta mixtă, cu alumină și dimetilformamidă, fără ca să separe butena-1-izobutena, cît și ceilalți izomeri, de pentani, precum și etanul de etenă.

Tarasov A. N. şi coautorii [6] analizează complet astfel de amestecuri, folosind o coloană cu un material indigen, tratat chimic şi impregnat cu un amestec de hidrocarburi naftenice şi parafinice.

Taylor G. W. şi colaboratorii [7] folosesc două coloane : una cu dimetilformamidă, lungă de 12 picioare, pe care interferează izobutena cu izopentanul, iar cis-2-butena cu *n*-pentanul şi propena cu izobutanul. Pentru a rezolva aceste interferenţe utilizează a doua coloană cu dinonilftalat.

Mc Kenna Th. A. şi colaboratorii [8] întrebuinţează o coloană de 48 picioare cu dimetilsulfolan, realizînd înregistrarea unei cromatograme în 50 min.

În scopul separării cît mai bune a olefinelor şi, în special, a butenelor izomere, diverşi cercetători [9, 10, 12] au folosit ca fază staţionară soluţii saturate de $AgNO_3$ în etilenglicol, glicerină, polietilenglicol, cianură de benzil. În acelaşi scop s-au folosit, ca lichide de repartiţie, acetilacetona [11] şi acetonilacetona [12].

Prezenta lucrare a urmărit găsirea unei coloane care să separe amestecul de hidrocarburi din gazele de cracare, cu precădere asupra fracţiunii C_3-C_4, cît şi a reziduurilor de hidrocarburi mai grele (C_5).

În acest scop s-au studiat coloane diferite, umplute cu ulei de parafină medicinal („medol"), pe silicagel cromatografic, ICECHIM.

În aceste condiţii, olefinele sînt reţinute mai mult, astfel că se separă de parafinele cu acelaşi număr de atomi de carbon, dar nu sînt totuşi suprapuse parafinelor următoare. De asemenea, se poate realiza separarea în bune condiţii a olefinelor C_4, ceea ce s-a urmărit în toate lucrările citate.

Din încercările efectuate cu diferite coloane a reieşit că cea mai indicată pentru scopul urmărit este coloana cu lungimea 500—520 cm şi diametrul interior 5,5—6 mm, umplută cu silicagel (0,4—0,6 mm) impregnat cu 21,5% greutate „medol" (ulei de parafină medicinal).

Suportul utilizat a fost silicagelul ICECHIM, avînd o activitate 1-2, determinată după Mihailova E. A. şi Kazanski B. A. [15].

Aparatura întrebuinţată

Au fost utilizate două tipuri de cromatografe : un cromatograf de tip Janak [13,14], modificat de Rouit C. [5] şi de autori, cu detecţie integrală, şi un aparat cu detector de ionizare „Pye Argon".

Pe cromatograful de tip Janak, gazul purtător folosit a fost bioxidul de carbon. În tabela 1 se dau timpii de reţinere obţinuţi pe acest cromatograf, la două temperaturi diferite (30 şi 50°C).

În figura 1 se reproduce o cromatogramă, înregistrată la aparatul cu detector de ionizare.

Din tabela timpilor de reţinere şi din figura 1 se constată că toţi componenţii C_3 şi C_4 se separă în bune condiţii. Nu se separă etanul de etenă şi gazele permanente între ele. Lucrînd la o temperatură a coloanei de 50°C, timpul unei eluţii complete nu depăşeşte 50 min (inclusiv hidrocarburile reziduale C_5).

Verificarea metodei s-a făcut cu amestecuri sintetice. Rezultatele analizelor amestecurilor sintetice făcute pe cromatograful de tip Janak sînt date în tabela 2.

Rezultatele obţinute în diferitele amestecuri de control sînt mulţumitoare, astfel că metoda se poate utiliza cu folos în controlul gazelor de cracare, precum şi al produşilor de deshidrogenare a butanului, prezentînd precizia necesară cît şi o rapiditate de execuţie suficientă.

Tabela 1

TIMPII DE REŢINERE

Coloana : l = 500 cm, ⌀ interior = 6 mm.
Umplutură : silicagel (0,4—0,6 mm) + „medol" 21,5% greutate.
Gaz purtător : CO_2, 30 ml/min, măsurat la ieşirea din coloană, la presiunea atmosferică.
Volumul probei : 2,4 ml.

Component	t = 30°C	t = 50°C
	Timpi de reţinere, min	Timpi de reţinere, min
H_2	4,3	4,0
CH_4	4,3	4,0
Aer	4,3	4,0
Etan	5,75	5,25
Etenă	6,0	6,0
Propan	10,75	8,2
Propenă	13,50	10,0
Izobutan	19,25	14,5
n-butan	24,75	18,0
1-butenă	31,0	22,0
Izobutenă	36,0	24,25
Trans-2-butenă	39,0	26,25
Cis-2-butenă	44,5	29,50
Izopentan	51,0	35,0
3-metil-1-butenă	—	39,0
n-pentan	60	43,0

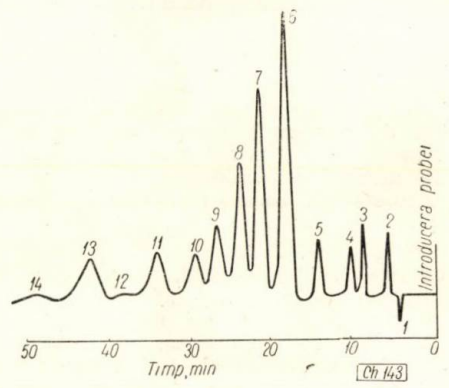


Fig. 1. Diagrama de eluţie. Coloana : l = 500 cm, ⌀ interior = 5,5 mm, silicagel (0,4–0,6 mm) + „medol" 21,5% greutate. Gaz purtător : argon, 30 ml/min. Temperatura = 50°C. Volumul probei ~ 0,75 ml. *1* — aer; *2* — etan + etenă ; *3* — propan ; *4* — propenă ; *5* — izobutan ; *6* — *n*-butan ; *7* — 1-butenă ; *8* — izobutenă ; *9* — trans-2-butenă ; *10* — cis-2-butenă ; *11* — izopentan ; *12* — 3-metil-1-butenă ; *13* — *n*-pentan ; *14* — 2-metil-1-butenă.

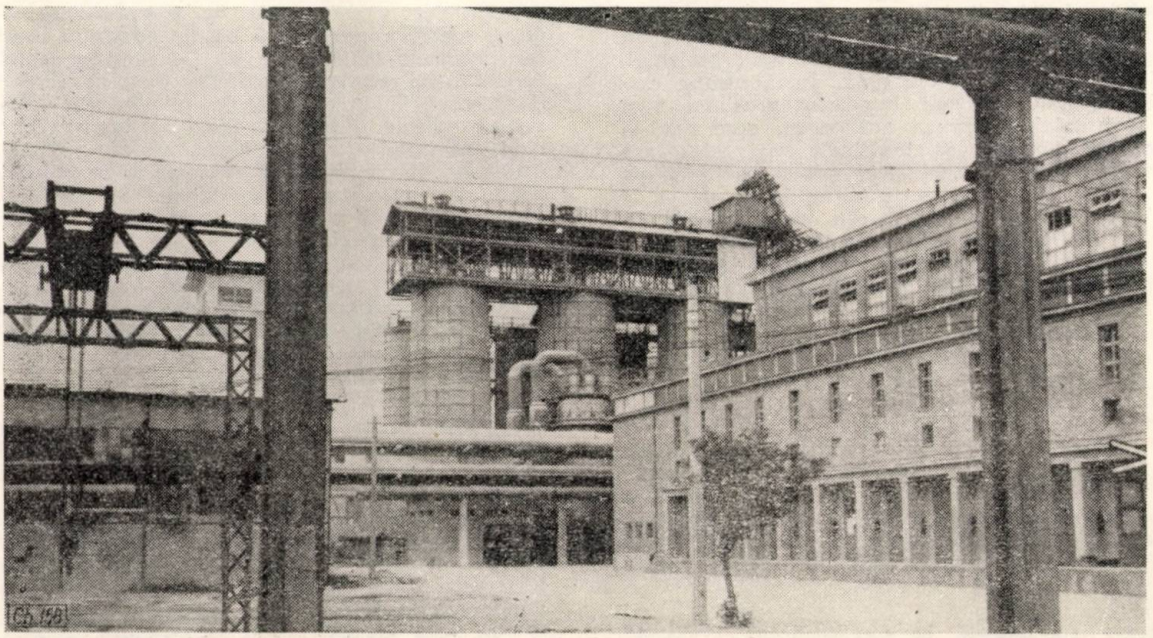
Tabela 2

ANALIZELE AMESTECURILOR SINTETICE DE CONTROL

Amestecul	1		2		3		4		5		6	
Componentul	Conţinut, % vol.		Conţinut, % vol.		Conţinut, % vol.		Conţinut, % vol.		Conţinut, % vol.		Conţinut, % vol.	
	Real	Găsit	Real	Găsit	Real	Găsit	Real	Găsit	Real	Găsit	Real	Găsit
Metan	37,1	36,5	55,7	56,8	2,3	2,3	—	—	7,0	6,9	—	—
Etan + etenă	20,4	20,9	12,3	12,1	5,4	5,6	2,7	2,8	—	—	7,9	8,0
Propan	13,8	14,5	8,6	8,3	10,6	10,2	8,0	8,2	2,6	2,2	5,0	4,7
Propenă	10,1	9,5	5,1	5,0	7,1	7,4	1,6	1,4	—	—	—	—
Izobutan	1,5	1,6	1,3	1,2	3,0	2,8	8,5	8,7	7,1	7,4	13,9	14,3
n-butan	7 0	6,8	5,1	4,9	20,4	21	58,5	57,8	16,0	16,6	31,2	31,9
i-butenă	3,5	3,7	2,6	2,5	20,7	21,5	2,5	2,8	2,8	3,1	1,6	1,2
Izobutenă	3,0	2,8	2,9	3,0	20,2	19,5	—	—	22,1	22,5	14,0	13,3
Trans-2-butenă	2,0	1,3	4,9	2,3	9,6	4,3	18,2	11,9	42,4	21,6	26,4	16,0
Cis-2-butenă		0,7		2,4		5,0		6,4		19,7		10,7
Izopentan	1,0	1,2	0,8	0,6	0,6	0,4	—	—	—	—	—	—
n-pentan	0,6	0,5	0,7	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—

BIBLIOGRAFIE

1. Turkeltaub N. M., Neftianoe Hoz., 1954, *32*, nr. 4, p. 72
2. Sventiţkii E. I., Lulova N. I., Tarasov A. I. şi Zamskova E. I., Zavod. Lab., 1956, *22* nr. 12, p. 1399.
3. Frederiks E. M. şi Brooks F. R., Anal. Chem., 1956, *28*, p. 297.
4. Janak J., Conceptul spectrului cromatografic al gazelor şi materialelor volatile. Desty D. H., Vapour Phase Chromatography, p. 235, Butterworths Scientific Publications, London, 1957.
5. Rouit C., Analiza şi controlul gazelor de rafinărie folosind tehnica cromatografică (metoda Janak). Desty D. H., Vapour Phase Chromatography, p. 291, Butterworths Scientific Publications, London, 1957.
6. Tarasov A. I., Kudriavţeva N. A., Joganson A. V. şi Lulova N. I., Zavod. Lab. 1959, *25*, nr. 7, p. 803.
7. Taylor G. W. şi Dunlop A. S., Analiza hidrocarburilor uşoare prin cromatografia gaz-lichid. V. J. Coates, Gas Chromatography. p. 73, Academic Press New-York, 1958.
8. Mc Kenna Th. A. Jr. şi Idleman J. A., Anal. Chem., 1959, *31*, p. 1021.
9. Craats F. van de, Anal. Chim. Acta, 1956, *14*, p. 136; Anal. Abstr., 1957, *51*, p. 949.
10. Bednar M. E. şi Russell D. S., Canad. J. Chem., 1958, *36*, nr. 9, p. 1272; Anal. Abstr., 1959, *6*, p. 2638.
11. Frey H. M., Nature, 1959, *183*, p. 743; Anal. Abstr., 1959, *6*, p. 3013.
12. Bradford B. W., Harwey D. şi Chakley D. E., J. Inst. Petr., 1955, *41*, p. 80. Chem. Abstr., 1955, *49*, p. 7839.
13. Janak J., Chem. listy, 1953, *47*, nr. 6, p. 817.
14. Janak J., Chem. listy, 1953, *47*, nr. 8, p. 1184.
15. Mihailova E. A. şi Kazanski B. A., Cercetări în domeniul cromatografiei, Moscova, 1952, p. 202 (traducere din limba rusă I.D.T.).



Uzinele de produse sodice Ocna-Mureş — termocentrala; în fund, cuptoarele de var.

PREVENIREA ACCIDENTELOR ȘI ÎMBOLNĂVIRILOR PROFESIONALE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ PRIN PROTECȚIA INDIVIDUALĂ A CĂILOR RESPIRATORII *)

Ing. Otilia Miclescu și dr. Hilda Davidsohn
Institutul de cercetări științifice
pentru protecția muncii al C.C.S.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei noastre chimice în anii regimului de democrație populară pune în fața cadrelor științifice și tehnice sarcina studierii și rezolvării cu rezultate concrete a unei multitudini de probleme. Printre acestea se înscrie și protecția individuală a căilor respiratorii. În trecut — ca și în alte domenii — nu a existat în țara noastră nici un fel de preocupare științifică pentru această problemă.

Prezenta lucrare își propune discutarea unora dintre aspectele mai importante ale utilizării măștilor în întreprinderile noastre; cîteva dintre acestea au făcut și obiectul unor cercetări ale Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii al C.C.S. și ale altor colective.

În cazul în care nu se iau măsuri corespunzătoare de protecție a muncii, în cursul procesului de producție muncitorii vin în contact cu un număr mare de substanțe toxice care, acționînd asupra organismului lor, pot produce accidente de muncă sau îmbolnăviri profesionale. În industria chimică, asemenea substanțe — sub formă solidă, lichidă sau gazoasă — sînt numeroase și variate; ele provin din manipularea, transportul și prelucrarea materiilor prime, semi-finite sau finite, cărora li se adaugă deșeurile și substanțele auxiliare în procesul de fabricație. Aceste substanțe se răspîndesc în mediul de lucru, mai ales în aer, și acționează asupra organismului muncitorilor. Acțiunea acestor substanțe asupra organismului depinde de un întreg complex de factori; în ultimă analiză însă, riscul îmbolnăvirii prin expunere la substanțele respective este determinat de posibilitatea pătrunderii și absorbției toxicului în organism. Calea cea mai importantă și în același timp cea mai periculoasă de pătrundere și absorbție a substanțelor toxice în organism este calea respiratorie. Pătrunzînd prin căile respiratorii, substanțele toxice — datorită enormei suprafețe de absorbție a plămînului, și irigării intense a acestuia de către vasele sangvine — trec foarte repede direct în curentul circulator și se împrăștie în tot organismul, producînd intoxicații profesionale. În absorbția respiratorie, toxicul nu mai trece în prealabil prin lanțul eventualelor procese antitoxice, care duc la formarea de compuși cu toxicitate mai mică, așa cum se întîmplă în cazul pătrunderii toxicelor pe cale digestivă. După Zanger (citat de Caplun și Smelianski), aproape 95% din toate cazurile de intoxicații profesionale apar în urma inspirării substanțelor toxice, care se găsesc în aerul încăperilor industriale sub formă de gaze, vapori, ceață, fum și praf.

Aceste substanțe pot acționa local nociv chiar asupra porții de intrare — căile respiratorii superioare și plămînii — producînd edem pulmonar, scleroze pulmonare cu emfizem consecutiv sau procese iritative ale diferitelor segmente ale căilor respiratorii superioare: laringite, traheite și bronșite. Uneori, din cauza unor defecțiuni tehnice ale utilajului, în atmosfera de lucru pot emana cantități mari de gaze sau vapori toxici care, pătrunzînd în organism prin respirație, duc la tulburări foarte grave — edem pulmonar acut, intoxicații acute grave — de multe ori mortale.

Atmosfera din secțiile industriei chimice cuprinde în practică cele mai variate substanțe toxice. Cantitatea lor variază în timpul lucrului în funcție de momentele proceselor tehnologice, de condițiile meteorologice, de gradul de etanșeitate a utilajului, de ventilația locului de muncă etc. Tipul de efort depus de muncitori în desfășurarea procesului de producție influențează prin variațiile debitului respirator cantitatea de toxic care pătrunde prin respirație și care poate fi reținută în organism în unitatea de timp. Modificările funcției respiratorii și ale circulației sangvine în timpul efortului fizic (creșterea ventilației pulmonare de la 6—8 l — cît este normal — la 15—20 și chiar 50 l în muncile grele, creșterea minut-volumului inimii de la 3—5 l la 15 l și mai mult) intensifică procesul de absorbție a vaporilor și gazelor toxice. După Kopczic, cantitatea de plumb ajunsă în plămîni și apoi absorbită depinde în mare măsură de amplitudinea respirației. Astfel, o persoană în poziție șezîndă în repaos reține în plămîni aproximativ 16% din plumbul inspirat; în cazul efectuării unei munci care necesită o respirație intensă, această cantitate crește pînă la 32%. Factorii de microclimat — condiționați în cea mai mare parte de specificul de producție — au o mare importanță în evoluția concentrațiilor de substanțe toxice aflate la un moment dat în aerul unui atelier. Dintre acești factori citățm viteza curenților de aer — care se modifică permanent — acțiunea umidității și a temperaturii aerului. Odată cu creșterea umidității aerului, impuritățile atmosferice care servesc drept nuclee de condensare se depun în straturile inferioare ale atmosferei și determină o concentrație mai mare decît în cazul umidității mai scăzute. Temperatura ridicată a aerului contribuie la evaporarea substanțelor volatile. Toți acești factori intensifică absorbția respiratorie a toxicelor.

Pentru prevenirea îmbolnăvirilor profesionale și a accidentelor este necesar ca prezența toxicelor în aerul locurilor de muncă să fie continuu controlată, iar procesele tehnologice să fie conduse astfel încît concentrația acestor substanțe în atmosferă să nu depășească limitele maxime admise din punct de vedere igienic. Pentru aceasta se impun în primul rînd măsurile tehnice corespunzătoare: etanșeizarea utilajului, mecanizarea și automatizarea proceselor de producție, instalarea unor sisteme de ventilație eficiente etc. Dacă însă aceste măsuri nu pot fi luate imediat sau aplicarea lor nu rezolvă problema în întregime — ceea ce face ca substanțele toxice să se găsească în aerul locului de muncă în concentrații care depășesc limitele admise — este necesară protecția individuală a muncitorilor, respectiv protecția individuală a căilor respiratorii. Protecția individuală a căilor respiratorii reprezintă în numeroase cazuri protecția întregului organism împotriva acțiunii toxicelor; ea se realizează cu ajutorul măștilor. Construcția și caracteristicile măștilor depind de condițiile în care acestea trebuie să protejeze organismul.

Una dintre principalele probleme ale folosirii măștilor este rezistența pe care acestea o opun respirației. Deoarece în industria chimică folosirea măștilor este destul de răspîndită și necesară, este utilă analizarea în primul rînd a acestui aspect.

În mod normal, căile respiratorii opun o anumită rezistență aerului respirat; în unele cazuri, la respirații intense (în timpul unui efort fizic mare),

* Lucrare comunicată la consfătuirea *„Probleme medico-sanitare în industria chimică"*, organizată de S.S.M. la Cluj, în septembrie 1960.

rezistența opusă de căile nazale crește într-o asemenea măsură, încît pentru a se atenua efectul acestei rezistențe omul simte nevoia să respire prin gură. Desigur că măștile sporesc rezistența la respirație existentă în mod fiziologic, organismul uman fiind pus în situația de a o învinge în timpul procesului de respirație (această rezistență se măsoară obișnuit cu înălțimea unei coloane de apă și se exprimă în mm C.A.).

Este firesc ca odată cu creșterea debitului respirator — datorită efortului — rezistența la respirație opusă de măști să crească și ea. Din experiențele efectuate de L. Popek, laboratoarele Dräger ș.a. rezultă că rezistența măștilor crește proporțional cu creșterea debitului de aer (alura creșterii rezistenței depinde de caracteristicile măștii și în special de cele ale supapei de expirație). Portul măștilor la efectuarea unui efort fizic intens în prezența substanțelor nocive este însă cu atît mai necesar cu cît, în aceste condiții, absorbția toxicelor prin respirație este mărită.

Din punct de vedere fiziologic, rezistența la inspirație trebuie deosebită de cea opusă la expirație. Deoarece inspirația este un proces activ, organismul se adaptează mai ușor creșterilor rezistenței la inspirație; expirația fiind un proces pasiv, creșterea rezistenței la expirație este mai greu suportată. După unii autori, adaptabilitatea organismului la rezistențele opuse de măști la respirație are anumite limite la depășirea cărora apar unele modificări fiziologice.

Șafranova și Șahnazarian au constatat că, în cazul măștilor contra prafului și în condițiile unui efort mediu continuu, organismul suportă bine o rezistență la inspirație de maximum 20—25 mm C.A., rezistența la expirație fiind de 3—3,5 mm C.A. Cînd însă aceasta din urmă atinge 7—7,5 mm C.A., rezistența maximă admisă la inspirație trebuie să fie 15—16 mm C.A. Deoarece adaptabilitatea față de rezistența la respirație diferă, iar munca fizică poate fi mai grea, autorii respectivi recomandă ca rezistența la inspirație să fie de maximum 15 mm C.A., iar rezistența la expirație de 3—3,5 mm C.A. Deoarece problema rezistenței măștilor a fost ridicată de către muncitorii din numeroase locuri de muncă, Institutul de cercetări științifice pentru protecția muncii al C.C.S. a efectuat o serie de cercetări pentru fixarea valorilor corespunzătoare la fabricația de serie. În urma cercetărilor efectuate în laboratoarele institutului și la întreprinderile „Plafar" din București și „9 Mai" din Turda s-a ajuns la concluzia că la folosirea măștilor contra prafului, în condițiile unei rezistențe la expirație de 3,5 mm C.A., cea mai mare rezistență la inspirație care poate fi suportată de organism în timpul unui efort de intensitate medie este de 16—19 mm C.A. Ceea ce caracterizează însă măștile contra prafului este faptul că rezistența lor la inspirație crește pe măsura reținerii particulelor de către filtru, pînă cînd — la colmatarea acestuia — se atinge o valoare maximă și constantă. De aceea au fost fixate ca valori maxime inițiale pentru filtrele măștilor contra prafului fabricate în țara noastră 5 mm C.A. (la masca FP-45) și 8 mm C.A. (la masca SB-9), paralel cu valoarea de 3,5—4 mm C.A. pentru rezistența supapei de expirație.

Observațiile efectuate de către institutul nostru în cîteva mari uzine chimice (combinatul chimic „K. Marx"-Tîrnăveni, Combinatul chimic nr. 1-Făgăraș, combinatul chimic „I. V. Stalin"-Victoria) au dus la concluzia că organismul suportă bine măștile de gaze cu o rezistență a filtrului de 10—12 mm C.A.; aceste cifre au fost înscrise ca valori maxime în condițiile tehnice pentru fabricația de serie.

Întrucît rezistența la respirație a măștilor apare — la prima vedere — legată numai de natura materialului filtrant, nu puține au fost propunerile pentru folosirea în industria chimică (de exemplu în secțiile metalurgiei neferoase, printre care Water-Jakett de la combinatul „K. Marx"-Tîrnăveni) a măștilor de burete. Această problemă este destul de importantă și impune lămurirea mecanismului filtrării prafului și aerosolilor.

Condiția minimă a măștilor de protecție contra prafului și aerosolilor este asigurarea unui asemenea grad de reținere încît aerul inspirat să nu conțină o cantitate de substanță nocivă mai mare decît limita maximă admisă. Eficacitatea reținerii pe filtre a particulelor depinde în special de captarea directă (sitare), de sedimentarea sub influența gravității și a forțelor electrice, de efectul inerției și de mișcarea termică (browniană). Deoarece la acțiunea acestor forțe particulele răspund diferit, în funcție mai ales de dimensiunile lor, hotărîtoare la alegerea materialelor filtrante este tocmai dimensiunea particulelor respective.

Pentru particulele mai mari de 10 μ, care sînt reținute mai ales prin captare directă — sitare mecanică — este suficientă folosirea unor materiale filtrante cu canale de trecere mai mici decît 10 μ — de exemplu vata de bumbac, țesături dense de lînă pîsle etc. Particulele mai mici decît 10 μ și pînă la cele de ordinul miimilor de μ (denumite generic aerosoli: ceața, fumul, prafuri) în special cele de dimensiune critică — în jurul a 0,4 μ — a căror viteză de precipitare și viteză a mișcării browniene sînt relativ neînsemnate, sînt captate mult mai greu. Schematic, comportarea particulelor în timpul filtrării în raport cu dimensiunile lor este prezentată în figura 1. Aerosolii sînt captați în canalele materialelor filtrante de diametre ceva mai mari decît dimensiunile acestor particule; este limpede că filtrele nu trebuie să prezinte canale de trecere de dimensiuni prea mari, care ar reduce la zero funcțiunea canalelor respective.

Date fiind dimensiunile mari — se poate spune, în acest caz, imense — ale canalelor oferite de burete trecerii prafurilor și aerosolilor, și mai ales dată fiind nocivitatea acestor particule, folosirea acestui tip de mască la majoritatea locurilor de muncă din industria chimică este contraindicată. O mască de burete de proveniență străină, recomandată prin prospect pentru reținerea prafurilor netoxice, prezintă o rezistență la respirație de 15 mm C.A.

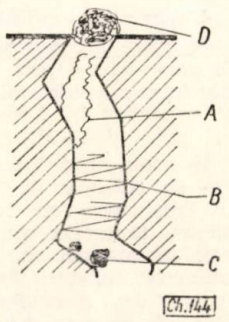


Fig. 1. Reprezentarea schematică a diferitelor cazuri de filtrare (după L. Popek): *A* — particule avînd mărimea în jurul a 0,4 μ; *B* — particule mult mai mici decît 0,4 μ; *C* — particule cu dimensiuni mult mai mari decît 0,4 μ și pînă la dimensiunea porilor filtrului; *D* — particule cu dimensiuni mai mari decît ale canalelor de trecere prin materialul filtrant.

Este necesară sublinierea precauțiilor obligatorii la folosirea în industria chimică a măștilor de vată cu tifon pentru protecția împotriva prafului nociv. Deși ușoare și relativ comode (mai ales datorită neetanseității lor), aceste măști sînt mai puțin eficace, deoarece nu reține decît particulele mari. Aceste măști pot fi utilizate numai dacă s-a verificat eficiența lor pe locul de muncă (gradul de reținere a particulelor nocive la debite de aer corespunzătoare efortului depus de muncitori) sau temporar, pînă la procurarea măștilor fabricate care realizează o protecție corespunzătoare.

Măștile de protecție contra prafului fabricate în țara noastră care pot fi utilizate împotriva prafurilor din industria chimică sînt:

— Tipul FP-45, care protejează împotriva prafului fin. Masca este prevăzută cu două filtre demontabile,

care se înlocuiesc la nevoie cu rezerve. Această mască oferă protecție împotriva prafurilor de produse galenice, sărurilor de arsen, sărurilor de mercur, oxidului de zinc, oxidului de plumb etc.

Rezistența inițială la inspirație este de 5 mm C.A., iar rezistența la expirație de 3,5 mm C.A., la debit de 30 l aer/min.

— Tipul SB-9 este constituit dintr-o semimască de cauciuc pe care este montat un cartuș de bachelită în interiorul căruia se află filtrul din vată nehidrofilă. Această mască poate fi utilizată cu rezultate bune la alesul și tocatul cîrpelor, la tocarea lemnelor (în industria celulozei și hîrtiei) și în general pentru reținerea prafurilor grosiere și netoxice.

Măștile menționate nu pot fi utilizate în atmosferă cu gaze și vapori.

În numeroase procese tehnologice din industria chimică (fabricarea clorului, a acidului sulfuric, amoniacului, sinteze organice etc.) este necesară folosirea măștilor de gaze pentru perioade mai mult sau mai puțin îndelungate.

Reținerea substanțelor nocive sub formă de gaze și vapori în filtrele măștilor de gaze se face prin procese fizico-chimice denumite în acest caz, în mod general, „sorbție". Ca sorbent se utilizează de regulă cărbunele activ, impregnat sau neimpregnat, care prezintă o suprafață interioară mare (160—900 m^2/g) și o porozitate deosebită.

Noțiunea de „sorbție" cuprinde următoarele patru procese :

1. Adsorbția — condensarea gazelor pe suprafața particulelor sorbentului sub influența forțelor de atracție exercitate de moleculele sorbentului asupra moleculelor gazului.

2. Condensarea capilară a vaporilor în porii sorbentului.

3. Absorbția-difuzia — infiltrarea gazului în sorbent, care provoacă formarea unei soluții solide în sorbent.

4. Absorbția chimică.

În afara acestor procese, reținerea gazelor se face în unele cazuri prin catalizare sau oxidare (de exemplu în cazul oxidului de carbon). La reținerea gazelor și vaporilor în filtrele măștilor au loc concomitent cel puțin două dintre procesele menționate.

În urma studiilor și experiențelor efectuate de către un colectiv al Institutului de cercetări chimice în colaborare cu Institutul de cercetări științifice pentru protecția muncii al C.C.S., industria noastră este în măsură să livreze în prezent filtre pentru reținerea substanțelor nocive sub formă de gaze și vapori din atmosfera întreprinderilor de industrie chimică. Fiecare filtru este marcat cu o bandă colorată care indică substanța sau grupa de substanțe față de care acesta oferă protecție. Astfel, galbenul indică : clorul, fosgenul, bioxidul de sulf ; verdele — amoniacul ; violetul — vaporii de mercur ; maronul — vaporii solvenților organici ; portocaliul — oxizii de azot etc.

Pentru ca filtrele să nu fie utilizate la concentrații care depășesc capacitatea lor de reținere — ceea ce ar putea duce la accidentarea purtătorului — pe fiecare filtru sînt marcate condițiile de încercare în laborator : AsH_3 — 10 mg/l aer, la 30 l amestec/min, 50% U.R., 20°C — T.R. 120'. În general, concentrațiile de laborator depășesc de sute de ori concentrațiile întîlnite curent în industrie, ceea ce permite ca, la folosirea corectă a filtrelor, acestea să prezinte o durată mulțumitoare. În comparație cu filtrele străine, filtrele livrate de industria noastră prezintă o rezistență relativ scăzută (10—12 mm C.A. — semi-cutiile și 8 mm C.A. — cartușele) și timpi de reținere de obicei egali sau chiar superiori.

În cazul în care este necesară concomitent și protecția împotriva prafului sau aerosolilor, filtrele pot fi prevăzute, la cerere, și cu huse împotriva prafurilor grosiere sau cu filtre împotriva aerosolilor (în acest caz special, filtrele sînt însemnate, în afara marcajului obișnuit, și cu litera F).

Pentru majoritatea substanțelor nocive sub formă de gaze și vapori, momentul începutului epuizării filtrelor se recunoaște ușor prin apariția mirosului caracteristic ; lucrurile se complică în cazul unor substanțe ca AsH_3, CO, CO_2, Hg și chiar HCN. Dacă în cazul filtrelor împotriva CO cîntărirea regulată este o măsură oarecum satisfăcătoare (deoarece epuizarea filtrului este în funcție de cantitatea de apă reținută), pentru celelalte substanțe problema este mai dificilă, deoarece odată cu substanța nocivă sînt reținuți și vaporii de apă din atmosferă. În aceste cazuri este necesară urmărirea foarte atentă, cu sprijinul SANEPID-urilor, atît a concentrațiilor maxime cît și a umidității relative pentru fiecare loc de muncă unde se folosesc măști pentru protecția împotriva substanțelor menționate, pentru ca filtrele să fie schimbate în timp util.

Legătura dintre filtre și căile respiratorii se face prin intermediul unei semi-măști, unei măști cu mușțiuc, printr-o mască cu sistem de fixare sau printr-o cagulă. Tipul de mască se alege în funcție de acțiunea substanțelor asupra epidermei și ochilor, precum și în funcție de specificul muncii și de concentrațiile respective. La lucrul într-o atmosferă care conține substanțe nocive care nu acționează asupra epidermei și ochilor poate fi utilizată o semi-mască sau chiar o mască cu mușțiuc (constituită dintr-o pensă nazală care întrerupe respirația prin nas, o piesă de cauciuc care se introduce în gură și un bloc cu supape de expirație și inspirație). În celelalte cazuri se utilizează masca cu sistem de fixare sau cagula. Prima prezintă avantajul de a fi mai comodă pentru purtător, deoarece nu acoperă decît fața ; în schimb, solicită o mare atenție în ceea ce privește reglajul pe figură (la reglaj neatent masca este neetanșă, ceea ce poate provoca accidente grave); după o perioadă de purtare mai îndelungată, garnitura de piele cu ajutorul căreia se realizează de obicei etanșeitatea pe figură se rigidizează, datorită absorbției transpirației, și masca nu mai asigură practic etanșeitatea.

În toate cazurile în care este necesară îmbrăcarea rapidă a măștii și asigurarea etanșeității perfecte este indicată folosirea măștii tip cagulă. Deși este mai incomodă și la un efort mai îndelungat provoacă transpirația pielii, ea oferă în orice situație cele mai depline condiții de securitate.

Racordarea cartușelor se face de obicei direct la mască. În cazul în care procesul de muncă necesită cîmp vizual cît mai mare și mobilitatea deosebită a capului, racordarea cartușelor se poate face, ca și pentru filtrele mai mari (semi-cutii), prin intermediul unui tub de legătură gofrat.

În prezent, industria noastră livrează : cartușe, semicutii mască cu mușțiuc (MM-1-56), mască tip cagulă (MG-1-53) în 4 mărimi, tuburi de legătură gofrate, precum și piesele de schimb necesare.

Deși măștile de gaze sînt larg răspîndite în industria chimică, ele nu pot face față tuturor situațiilor care se pot ivi. Astfel, într-o secție în care se făcea periodic curățarea unor canale de aducție a bioxidului de sulf, un muncitor a reclamat că filtrul măștii sale nu reține practic gazele. În urma analizei aerului, s-a constatat prezența a 7—8% SO_2 — caz în care masca filtrantă nu mai poate proteja. Nu rare sînt cazurile cînd la anumite intervenții sînt folosite, în mod greșit, măști de gaze filtrante. Ori, măștile filtrante nu pot și nu trebuie să fie folosite atunci cînd există concentrații în substanțe nocive care depășesc sau pot depăși 2%, și cînd aerul nu conține cel puțin 17% oxigen. Nerespectarea acestor cerințe poate avea urmări grave. În astfel de condiții și în cazul în care compoziția substanțelor toxice din aer nu este cunoscută trebuie folosite măștile izolante care separă pe muncitor

de aerul viciat de la locurile de muncă (fig. 2). Tipul de mască izolantă necesar se alege în funcţie de timpul necesar executării lucrării şi de condiţiile specifice locului de muncă. În cazul necesităţii lichi-

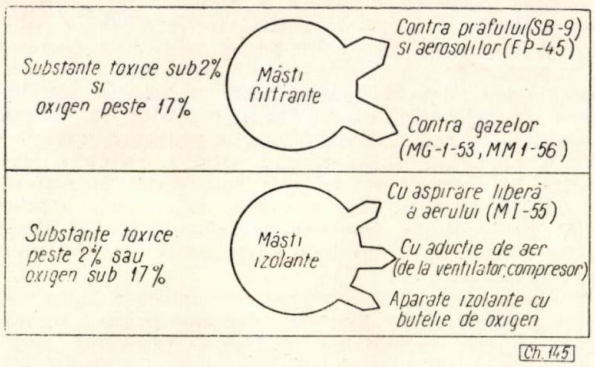


Fig. 2. Alegerea tipului de mască în funcţie de concentraţia aerului în substanţe toxice şi în oxigen.

dării unor avarii, cînd au loc emanări bruşte ale unor cantităţi mari de substanţe toxice în atmosferă (explozii ale unor butelii cu gaze comprimate, ale unor rezervoare), în lucrările de salvare, este necesară folosirea aparatelor izolante cu butelie de oxigen. Ele izolează complet căile respiratorii de atmosfera înconjurătoare, realizînd un circuit respirator închis, şi permit — pe timp limitat: 20 min—$3^1/_2$ ore, în funcţie de capacitatea buteliei de oxigen — independenţa totală a purtătorului faţă de mediu. În figura 3 este prezentată schema de principiu a funcţionării acestei categorii de aparate.

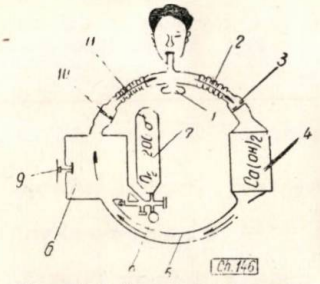


Fig. 3. Schema de funcţionare a aparatelor izolante cu oxigen (după Manualul inginerului de mine):
1 — colector de salivă; *2* — tub de expiraţie; *3* — supapă de expiraţie; *4* — filtru purificator; *5* — tub de legătură; *6* — sac respirator; *7* — butelie de oxigen; *8* — manometru-finimetru; *9* — supapă pentru eliminarea excesului de aer; *10* — supapă de inspiraţie; *11* — tub de inspiraţie.

La curăţarea rezervoarelor şi cisternelor care au conţinut acizi, solvenţi sau alte substanţe sau la diverse reparaţii în interiorul unor dispozitive industriale, cînd în afara unor concentraţii mari de substanţe nocive poate apare şi lipsa oxigenului (sub 17%), este contraindicată folosirea măştilor de gaze filtrante; muncitorii trebuie protejaţi prin măşti izolante cu aspirare liberă a aerului. Acest tip de mască izolantă este livrat de către industria noastră sub denumirea de MI-55. Ea este compusă dintr-o faţă de mască tip cagulă, un tub de legătură gofrat, un tub de cauciuc cu inserţie metalică terminat printr-o pîlnie de tablă prevăzută cu filtru de vată, un cordon. Aceste măşti sînt folosite numai atunci cînd distanţa locurilor de muncă de zona cu aer curat nu depăşeşte 20 m, deoarece o lungime mai mare a tubului de cauciuc ar duce la o creştere prea mare a rezistenţei la respiraţie. Capătul liber al tubului de cauciuc se fixează în cea mai apropiată zonă de aer curat (fig. 4). Dacă distanţa de la locul cu aer curat la zona în care muncitorul trebuie să se deplaseze în timpul muncii depăşeşte 20 m, este recomandată folosirea măştilor izolante cu aducţie de aer comprimat din butelii sau de la compresoare (fig. 5). În cazul folosirii aerului comprimat de la compresor, o deosebită importanţă are filtrarea aerului de particulele de ulei şi apă şi mai ales supravegherea atentă a funcţionării corecte a compresorului (se atrage atenţia în mod deosebit asupra posibilităţii

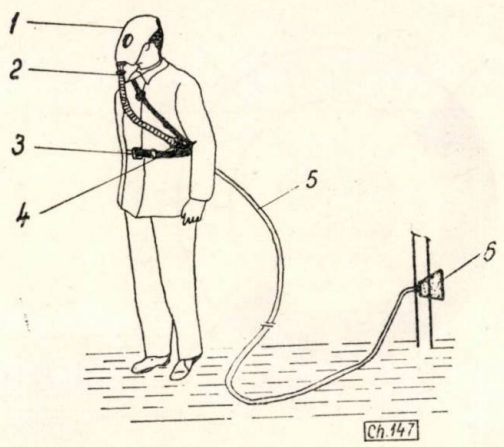


Fig. 4. Mască izolantă cu aspirare liberă a aerului (după Manualul inginerului de mine):
1 — mască; *2* — tub de legătură; *3* — cordon; *4* — racord; *5* — tub flexibil cu inserţie metalică; *6* — filtru de praf.

apariţiei oxidului de carbon ca urmare a arderii incomplete a uleiului). În locul compresoarelor pot fi utilizate ventilatoare care furnizează aer curat la presiunile necesare.

Partea facială a acestor măşti poate fi constituită din: semi-mască, mască cu sistem de fixare, cagulă

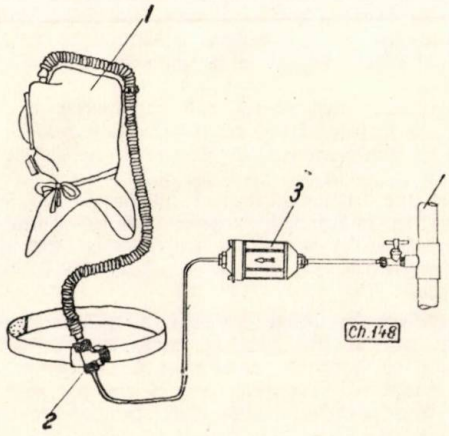


Fig. 5. Mască cu aducţie de aer comprimat (după Dräger).

sau măşti de construcţii speciale. Prin intermediul unui tub de legătură, partea facială se uneşte cu tubul de aducţie a aerului sub presiune. Reductorul de presiune a aerului — care face parte din ansamblu — permite evitarea apariţiei unor suprapresiuni mai mari de 3—5 mm C.A. în mască.

Rezultă deci că diferitele tipuri de măşti se comportă diferit în ceea ce priveşte dependenţa sau independenţa de o serie de factori legaţi de condiţiile şi procesul de muncă (concentraţia toxicelor în aer, durată, spaţiu); cunoaşterea acestor factori este foarte importantă, întrucît de ei depinde alegerea măştilor şi deci asigurarea protecţiei eficiente (fig. 6).

Pentru ca dispozitivele pentru protecţia individuală a căilor respiratorii să-şi îndeplinească rolul este necesară alegerea, utilizarea şi îngrijirea lor corectă.

Măştile pot fi purtate numai de persoane perfect sănătoase din punct de vedere respirator şi cardio-

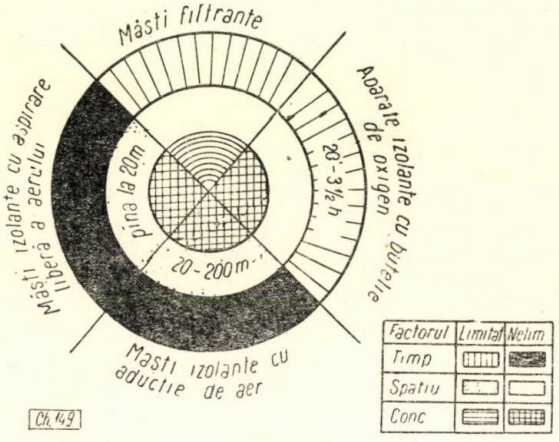


Fig. 6. Alegerea tipului de mască în funcţie de factorii timp, spaţiu, concentraţie în substanţe nocive.

vascular ; numai un organism sănătos se poate adapta în bune condiţii rezistenţei pe care o opun măştile la respiraţie.

La măştile contra prafului — care ridică problema creşterii rezistenţei la respiraţie în timpul purtării — este necesară înlocuirea regulată a filtrelor în funcţie de condiţiile de muncă (umiditatea aerului, concentraţia prafului din aer, intensitatea efortului etc.). Unele filtre trebuie schimbate după cîteva zile, altele zilnic (filtrele de rezervă necesare acestor dese schimbări pot fi obţinute în orice cantitate de la fabrica producătoare). La măştile filtrante contra gazelor este necesară schimbarea filtrului în momentul cînd acesta şi-a epuizat capacitatea de reţinere.

O deosebită importanţă are curăţarea regulată a măştilor de impurităţi şi de substanţele nocive depuse pe părţile componente în decursul utilizării. Necurăţarea în timp util a măştilor poate duce la apariţia de defecţiuni în funcţionare ; masca se poate transforma — în cazul substanţelor nocive a căror cale de pătrundere în organism este pielea (de exemplu nitroaminoaromatele) — într-o sursă de îmbolnăvire profesională.

Exploatarea în bune condiţii a măştilor poate fi asigurată numai în cazul în care, în întreprinderile respective, se respectă condiţiile de utilizare a măştilor şi există o preocupare atentă pentru întreţinerea lor. În întreprinderile mari se poate merge chiar pînă la organizarea unui serviciu special pentru întreţinerea măştilor, unde fiecare muncitor să-şi depună la sfîrşitul schimbului masca individuală, pentru a fi verificată, şi de unde să şi-o ridice a doua zi, la începutul lucrului.

Pentru folosirea eficientă a măştilor de protecţie este necesară o susţinută activitate de educaţie sanitară şi instructaj tehnic din partea organelor sanitare şi a organelor administrative de protecţie a muncii. Această activitate trebuie să aibă ca obiectiv convingerea muncitorilor că purtarea măştilor în timpul lucrului — atunci cînd condiţiile de muncă o impun — este o necesitate şi în acelaşi timp o obligaţie prevăzută în normele de tehnica securităţii. Muncitorii trebuie lămuriţi că este mai bine să suporte o anumită incomoditate, inerentă portului măştilor, decît să fie expuşi pericolului de îmbolnăvire profesională sau accidentelor.

Ţinînd seamă de dezvoltarea neîncetată a industriei noastre chimice, de apariţia unor noi procese tehnologice şi de necesitatea realizării protecţiei individuale prin măşti la nivelul corespunzător dezvoltării tehnicii, conducerea Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei a iniţiat în cursul anului 1960 un plan de măsuri prin realizarea căruia vor fi puse la dispoziţia muncitorilor noi tipuri de măşti şi filtre. Astfel, este în curs de proiectare un nou tip de semi-mască, au fost realizate şi sînt în curs de experimentare două noi modele de măşti cu aducţie de aer comprimat etc. Un colectiv al Fabricii de mase plastice din Buzău studiază sisteme de avertizare a epuizării filtrelor pentru reţinerea hidrogenului arseniat, acidului cianhidric şi oxidului de carbon, realizarea unor aparate de control pentru măşti etc.

În domeniul protecţiei individuale a căilor respiratorii prin intermediul măştilor — ca şi în toate celelalte domenii — se depun eforturi pentru realizarea progreselor care să ducă la continua îmbunătăţire a condiţiilor de muncă în industria noastră — sarcină care, potrivit hotărîrilor Congresului al III-lea al P.M.R., stă permanent în faţa tuturor cadrelor ştiinţifice şi tehnice.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Popek, Ochrana Dychadel, Dychaci pritroje filtracni, Praha, 1956.
2. A. S. Safranova şi T. S. Sahnazarian, Ghighiena i sanitaria, nr. 6, 1953.
3. Manualul inginerului de mine, V, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956, XXX, p. 84—87.
4. Z. I. Israelson, S. I. Caplun şi alţii, Curs de igienă a muncii, Ed. de Stat, 1949.
5. N. Gavrilescu, I. Dănilă, H. Davidsohn, Consideraţiuni asupra gradului de expunere la plumb, lucrare comunicată la S.S.M., 1956.
6. I. Dănilă, Igiena, nr. 2, 1959.
7. Safety Maintenance, iulie, 1960.
8. Dräger — Hefte, nr. 238, 1960.

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Pentru obținerea economică într-o singură fază a caprolactamei, pornind de la acid ciclohexancarboxilic, cu randament de 80—85%, era necesară o cale simplă pentru obținerea acidului benzoic ; la rîndul său, acesta, prin hidrogenare catalitică, formează cu randamente bune acid ciclohexancarboxilic. Cercetările efectuate în ultimul timp privind oxidarea directă a alchilbenzenilor cu aer, în prezența oxidului de vanadiu drept catalizator, au dus la concluzia că, prin adaosul de bioxid de sulf în proporție de 0,01—15% din greutatea alchilbenzenului supus oxidării, acesta servește și ca sursă de oxigen precum și ca moderator de cataliză. În cazul oxidării toluenului la temperatura de 410°C, la timp de contact de 3 s și fracția molară SO_2 : $C_6H_5CH_3$ 1:3,5, se obține acid benzoic, cu randament de 75% față de toluen; toluenul neoxidat poate fi reutilizat. Dacă oxidarea are lor la temperaturi mai joase (310—315°C), se formează benzaldehidă. Încercări de oxidare a *p*-xilenului la acid tereftalic prin același procedeu au dus deocamdată la randamente mici.

★

Pentru eliminarea tiofenului și a sulfurii de carbon din benzen, acesta este trecut, la 80°C, peste un aliaj Na—K 44—56%, lichid la temperatura normală. Pierderile de benzen sînt neglijabile, iar consumul de aliaj Na—K variază funcție de conținutul de impurități și de apă al benzenului. Procesul de purificare poate fi asigurat într-o instalație continuă, în condiții foarte avantajoase, obținîndu-se benzen cu sub 1,5 p.p.m. compuși cu sulf.

★

Pentru obținerea pe cale umedă a acidului fosforic cu peste 56% P_2O_5, acesta este extras din masa de reacție cu *n*-butanol, care prin distilare este recuperat cu randament > 98%. Procedeul de preparare a acestui tip de acid fosforic cuprinde cinci faze :

— tratarea fosfaților naturali cu acid fosforic, pentru obținerea superfosfatului triplu ;

— încălzirea acestuia cu acid sulfuric 75%, la 130°C, timp de cinci ore, pentru obținerea unui amestec de acid fosforic și sulfat de calciu ;

— extracția acidului fosforic format în amestec cu *n*-butanol ;

— separarea butanolului de acidul fosforic extras prin distilare ;

— reciclarea *n*-butanolului și a unei părți din acidul fosforic obținut.

Randamentul de extracție a acidului fosforic cu butanol este de peste 90%. Procedeul necesită o fină măcinare a fosfaților naturali folosiți și o bună omogenizare a masei de reacție, atît la fabricarea superfosfatului triplu cît și la amestecarea acestuia cu acid sulfuric.

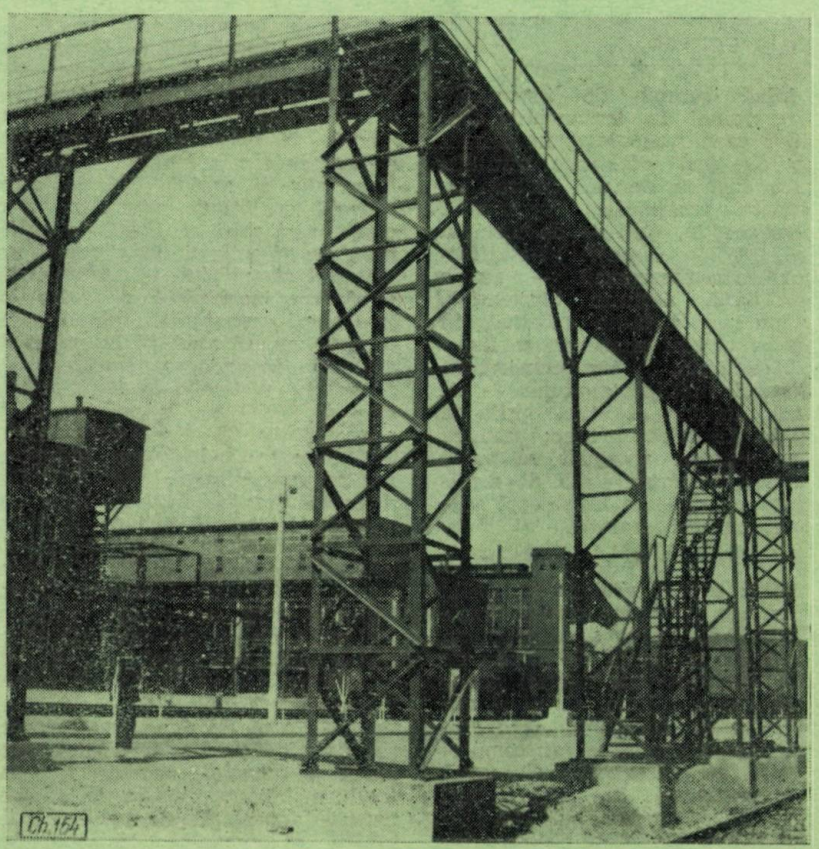
★

Structura insulinei fiind stabilită, în prezent se lucrează la sinteza acesteia. Molecula de insulină este alcătuită din două lanțuri polipeptidice denumite de descoperitorul structurii ei, dr. Sanger, lanțul *A* — cu 21 aminoacizi—și lanțul *B* — cu 30 aminoacizi — legate între ele sub formă de inel, conținînd 27 molecule aminoacizi. În afară de aceasta, în lanțul *A* mai există alt nucleu interior, format din șase molecule de aminoacizi. Dr. Katsoyamis, de la Universitatea din Pittsburg, a preparat pînă acum două fragmente ale moleculei de insulină : unul conține 13 aminoacizi aparținînd lanțului *B*, iar al doilea conține 10 aminoacizi aparținînd lanțului *A*, aranjați în aceeași ordine ca și în insulina naturală; în prezent se lucrează la sinteza nucleului interior din lanțul *A*.

Prin realizarea acestei sinteze, ale cărei lucrări sînt în curs, se va efectua pentru prima dată sinteza unei proteine și se vor deschide căi noi în știință pentru obținerea unor derivați cu activitate superioară.

★

Printre penicilinele sintetice noi, 2,6-dimetoxifenilpenicilina s-a dovedit eficace în lupta contra epidemiilor provocate în spitale de către *staphylococcus aureus* și alți stafilococi rezistenți față de penicilina G. Această activitate a penicilinei sintetice se datorează probabil rezistenței la acțiunea distructivă a penicilinazei, enzimă produsă de bacterii, care distruge penicilina G. Cercetări efectuate asupra a 85 de microorganisme rezistente la acțiunea penicilinei G au dovedit că acțiunea 2,6-dime-



Uzinele Năvodari — vedere parțială.

toxifenilpenicilinei este mult mai eficace decît cea a kanamicinei, ristocetinei, cloramfenicolului şi vancomicinei. Produsul prezintă de asemenea avantajul de a fi bine tolerat, avînd o toxicitate redusă şi reacţii secundare foarte slabe.

★

Un nou procedeu pentru eliminarea sărurilor din apa de mare constă în „filtrarea" acesteia printr-o peliculă prevăzută cu un mare număr de pori foarte mici, care permit numai trecerea apei. Pentru prepararea membranei de filtrare se amestecă acetatul de celuloză cu o soluţie apoasă de perclorat de magneziu şi acetonă. Acest amestec este turnat rece pe o placă de sticlă, care este apoi imersată în apă rece pentru deslipirea peliculei, care are grosimea de ~ 6 microni. Membrana astfel preparată, montată între două discuri de oţel poros, permite o viteză de filtrare a apei de peste 100 de ori mai mare decît peliculele folosite pînă acum. Pentru o producţie continuă de apă desărată această peliculă poate fi montată în filtre-prese sau în alte dispozitive, care să asigure un volum minim. Randamentul în apă potabilă este de 3 l/24 h şi 100 cm^2 suprafaţă de filtrare. Procedeul preconizat necesită utilaj extrem de simplu şi permite funcţionarea continuă cu consum de energie foarte redus, în comparaţie cu toate celelalte procedee folosite pînă în prezent.

★

Ţinînd seamă de importanţa reserpinei în tratamentul maladiilor cardiovasculare, în ultimul timp au fost efectuate cercetări pentru găsirea de noi derivaţi cu activitate terapeutică superioară. Dintre aceştia, unii — de exemplu metil 18-(3,5 dimetoxi)-4-etoxiformiloxibenzoilreserpatul — au o foarte bună acţiune hipotensivă, dar nu au acţiune sedativă, în timp ce esterii metilreserpatului— de exemplu, 18*p*-brombenzensulfonatul metilreserpatului — au dovedit acţiune sedativă lipsită de efectele de hipotensiune; probabil că în viitorul apropiat va putea fi creată o nouă clasă de medicamente cu acţiune liniştitoare asupra sistemului nervos.

★

Recent a fost realizat industrial un nou procedeu pentru dezalchilarea toluenului şi a xilenilor, în vederea obţinerii de benzen de înaltă puritate. Ca materii prime se pot folosi toluen, xileni şi alţi alchilbenzeni, conţinînd ca impurităţi parafine, olefine sau compuşi cu sulf, întrucît aceştia din urmă se descompun în hidrocarburi uşoare şi hidrogen sulfurat.

Amestecul de alchilbenzeni, încălzit în prealabil la temperaturi variind între 500—550°C, este amestecat cu gaze provenite din procese de reformare, conţinînd cel puţin 65% hidrogen; este trecut apoi printr-un reactor umplut cu catalizator, la presiuni variind între 30 şi 90 at, în funcţie de puritatea hidrogenului şi de compoziţia amestecului de alchilbenzeni. Produsele rezultate din reacţie sînt răcite printr-un schimbător de căldură, iar hidrocarburile aromatice sînt condensate. Fracţiunile uşoare sînt separate, iar benzenul brut este trecut peste un strat de pămînt decolorant şi apoi distilat. Toluenul şi xilenii separaţi prin distilare sînt reintroduşi în circuit. Procedeul descris permite obţinerea benzenului cu randament de 96,5% faţă de toluen. Pentru dezalchilarea unei tone toluen se consumă 1,7 t abur, 65 kWh energie electrică şi 60 m^3 apă de răcire. Instalaţia pusă în funcţiune este astfel proiectată încît se pretează la prelucrarea unei game variate de materii prime. Parametrii de funcţionare sînt stabiliţi de la caz la caz, în funcţie de acestea. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de ~ 50 000 t/an benzen.

★

O instalaţie modernă pentru fabricarea cuprului, zincului şi sulfatului de amoniu se află în construcţie. Această instalaţie va produce anual 14 000 t cupru, 5 000 t zinc şi—ca subprodus— 100 000 t sulfat de amoniu, care va fi folosit ca îngrăşămînt. Concentratele de minereuri cuproase sînt tratate în rezervoare cu amoniac, solubilizîndu-se astfel cuprul şi zincul. Nămolurile separate prin decantare conţin molibden, fier, silice, aur şi argint. Soluţia amoniacală conţinînd cupru şi zinc, precum şi mici cantităţi de sulfamat de amoniu şi de compuşi nesaturaţi ai sulfului — rezultaţi din oxidarea incompletă a sulfurilor în timpul concentrării minereurilor — este supusă oxidării la sulfat de amoniu în proces continuu, în autoclave verticale, la temperatura de ~ 260°C şi la presiunea de aproximativ 50 at. Soluţia astfel tratată este redusă cu hidrogen, pentru precipitarea cuprului. Reducerea are loc în autoclave orizontale, la temperaturi de ~ 200°C şi la presiuni de ~ 30 at. Durata reducerii este de ~ 50 min. pentru o şarjă. Zincul rămîne în soluţie şi este recuperat ulterior. Pulberea de cupru, separată după hidrogenare, este aglomerată mecanic printr-un sistem de role, care lucrează la presiuni de ~ 4 500 at. Se realizează foi de cupru aglomerat avînd 80% din densitatea normală a cuprului; acestea sînt introduse într-un cuptor, la temperatură apropiată de punctul de topire a cuprului, şi apoi laminate din nou, obţinîndu-se astfel profile de cupru — la fel de compact ca şi cel obţinut prin procedeele uzuale. Din întreaga cantitate de sulf existentă în concentrate, peste 80% este valorificat prin acest procedeu sub formă de sulfat de amoniu. Investiţiile legate de obţinerea în acest fel a cuprului sînt apreciate la 40—50% mai reduse decît pentru instalaţiile clasice, în care cuprul este obţinut în stare topită.

★

Pentru realizarea utilajelor chimice din oţel emailate cu o peliculă de sticlă a fost recent elaborat un nou procedeu care permite folosirea ca strat de acoperire a unei game foarte variate de amestecuri de silicaţi. Noul procedeu constă în acoperîrea suprafeţei metalice cu un strat de oxid de nichel, de silice şi de metafosfat de bariu. Peste acest strat se pulverizează emailul şi se trece la vitrifiere. Procedeul descris permite folosirea ca suport a unui oţel cu 0.08—0,2% carbon, faţă de peste 0,2% carbon, cît necesitau procedeele de emailare folosite pînă acum.

★

Pentru evitarea deformărilor şi alterărilor care apar în timpul sudării materialelor plastice cu ajutorul căldurii, au fost încercate procedee de sudură cu ajutorul ultrasunetelor. Prin folosirea de ultrasunete cu frecvenţa de 40 000 perioade/s, foile de material plastic şi ţesăturile din fibre sintetice pot fi lipite, asigurînd o aderenţă perfectă, fără deformări.

★

Printre noile tipuri de cauciucuri sintetice recent industrializate figurează un copolimer de etilenă-propilenă folosit la fabricarea curelelor de transmisie, a cablurilor electrice şi a plăcilor de cauciuc pentru pardoseli, un copolimer de butadienă şi nitril acrilic şi polibutadiena 1-4 cis. Acesta din urmă este folosit la fabricarea benzilor de rulare ale anvelopelor auto.

★

Un microorganism descoperit recent şi denumit *Hansenula holstii* NRRL Y 2448 are proprietatea de a produce exocelular polizaharide asemănătoare celor produse de plante şi obţinute pînă acum prin extracţie. Folosind ca mediu de fermentaţie dextroza sub formă de soluţie 6% în cultură aerobă, microorganismul menţionat produce o polizaharidă, cu randament de 43% faţă de cantitatea de dextroză folosită. Rezultatele obţinute deschid noi posibilităţi de obţinere prin biosinteză a unor polizaharide hidrocoloide care vor înlocui gumele şi poate chiar amidonul într-o serie de utilizări; ca materii prime vor fi folosite deşeuri ale industriei alimentare sau produse agricole nevalorificate încă.

CRONICĂ

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

Planul de dezvoltare a economiei naţionale a Uniunii Sovietice pe anul 1960, cel de-al doilea an al septenalului, a fost îndeplinit şi depăşit. În comparaţie cu anul 1959, volumul producţiei industriale a crescut în anul 1960 cu 10%, din care grupa *A* cu aproape 11%, iar grupa *B* cu peste 7%.

Producţia globală a industriei chimice a crescut cu 12%, atingînd pentru principalele produse următorii indici :

— îngrăşăminte chimice 13,8 milioane t, ceea ce reprezintă o creştere de 7% faţă de 1959 ;

— acid sulfuric 5,4 milioane t, reprezentînd o creştere de 6% faţă de anul 1959 ;

— fibre artificiale şi sintetice 211 000 t, reprezentînd o creştere de 18% faţă de 1959.

Importante creşteri de producţie au fost obţinute de asemenea la aluminiu, plumb, zinc, cupru, staniu, nichel, cobalt, molibden, magneziu şi la aliajele de magneziu şi titan.

Pentru construcţia noilor uzine, producţia de utilaje chimice a crescut cu 25% faţă de 1959, atingînd o valoare de 224 milioane ruble.

Volumul total al investiţiilor a atins în anul 1960 (în afara celor efectuate de colhozuri) 30,5 miliarde ruble, ceea ce reprezintă o creştere de 11,5% faţă de anul 1960. În cursul anului trecut, în U.R.S.S. au fost puse în funcţiune peste 1 000 de noi întreprinderi industriale, precum şi un mare număr de secţii noi în cadrul întreprinderilor existente.

Pe baza directivelor din iunie 1959 şi iulie 1960 ale Comitetului Central al P.C.U.S. cu privire la introducerea tehnicii noi, în cursul anului trecut au fost fabricate peste 2 500 de tipuri noi de maşini, aparate şi materiale noi şi peste 500 de tipuri noi de aparate de măsură şi control şi de automatizare. În acelaşi scop au fost înlocuite în fabricaţia curentă peste 600 de tipuri de maşini, utilaje şi aparate de concepţie veche, cu tipuri perfecţionate. În cursul anului trecut, în industria sovietică au fost puse în funcţiune peste 2 800 linii automate, semiautomate şi mecanizate, iar în întreprinderile constructoare de maşini au fost modernizate peste 70 000 maşini-unelte pentru uzinarea metalelor. În ansamblul economiei naţionale s-au aplicat peste 2 500 000 de invenţii şi propuneri de raţionalizare, care permit realizarea unei economii anuale de aproximativ 1,4 miliarde ruble.

*

Activitatea de cercetare ştiinţifică a luat în U.R.S.S. o deosebită amploare. În comparaţie cu începutul anului 1917, cînd vechea Rusie deţinea o Academie de ştiinţe cu 109 cercetători, la sfîrşitul anului trecut, în Uniunea Sovietică existau 160 de mari institute de cercetări şi alte numeroase centre cu un număr total de peste 350 000 cercetători. Publicaţiile ştiinţifice ale institutelor de cercetări din U.R.S.S. au atins, în anul 1960, 37 000 coli, faţă de 627 coli cîte erau în 1917. Institutele de cercetări ştiinţifice din U.R.S.S. şi oamenii de ştiinţă sovietici fac parte din 82 organizaţii ştiinţifice străine şi internaţionale.

100 ANI DE LA NAŞTEREA ACADEMICIANULUI N. D. ZELINSKI

La 8 februarie 1961 s-au împlinit 100 ani de la naşterea savantului Nicolai Dmitrievici Zelinski, fondatorul şi conducătorul uneia dintre cele mai importante şcoli sovietice şi mondiale de chimie organică.

În anul 1884, N. D. Zelinski a absolvit universitatea din Odesa, secţia de ştiinţe naturale a facultăţii de fizică. În acel timp, universitatea din Odesa era unul dintre cele mai importante centre ştiinţifice ale Rusiei. Aici au mai activat savanţi ruşi ca: I. I. Mecinikov, I. M. Secenov, A. O. Kovalevski, N. A. Umov, L. S. Ţenkovski, A. A. Verigo şi alţii.

În cursul anului 1893, N. D. Zelinski a fost numit profesor la universitatea din Moscova, căreia i-a consacrat peste 60 de ani din viaţă. De universitatea din Moscova sînt legate cele mai importante descoperiri ale savantului.

Încă din primii ani ai activităţii sale la Moscova, în afară de o vastă activitate pedagogică, N. D. Zelinski a iniţiat cercetări de mare importanţă în domeniul sintezei hidrocarburilor petrolifere şi al efectului catalizei în sinteza organică.

Activitatea susţinută a colectivului condus de N. D. Zelinski a fost întreruptă în anul 1911, cînd ministrul ţarist al instrucţiunii Kasso a atentat la libertăţile democratice universitare. N. D. Zelinski se număra printre profesorii care au părăsit universitatea în semn de protest împotriva acţiunii satrapului ţarist.

După Marea Revoluţie din Octombrie, N. D. Zelinski a revenit la universitatea din Moscova şi a început să lucreze cu un entuziasm sporit. În condiţiile grele, legate de distrugere şi foamete, N. D. Zelinski a rezolvat în cursul anilor 1919—1920 o problemă de o deosebită importanţă pentru economia ţării sale, elaborînd procedeul de cracare termică a fracţiunilor grele de ţiţei şi obţinînd astfel benzina, atît de necesară tinerei republici.

Încă în cursul primului cincinal, după metoda lui N. D. Zelinski, industria sovietică a început să producă benzen şi alte hidrocarburi aromatice. Metodele de transformări catalitice, elaborate în laboratorul lui N. D. Zelinski, au fost larg aplicate în industrie.

Datorită lucrărilor lui N. D. Zelinski şi ale elevilor săi s-au dezvoltat larg discipline importante cum sînt chimia ţiţeiului, chimia proteinelor, a cauciucului sintetic, a compuşilor organici etc.

În acelaşi timp, N. D. Zelinski a desfăşurat şi o vastă activitate ştiinţifico-socială. El a fost unul dintre organizatorii Asociaţiei chimice unionale „Mendeleev", fiind întotdeauna în fruntea celor care luptau pentru progresul ştiinţei şi pentru educarea tinerelor cadre ştiinţifice.

Guvernul sovietic a dat o înaltă apreciere meritelor lui N. D. Zelinski, acordîndu-i titlul de Erou al Muncii Socialiste. El a fost distins în nenumărate rînduri cu premii şi numeroase decoraţii. N. D. Zelinski a murit în anul 1953, intrînd în istoria ştiinţei mondiale ca un strălucit om de ştiinţă în domeniul chimiei.

AL XVIII-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL DE CHIMIE PURĂ ŞI APLICATĂ

Cel de-al XVIII-lea Congres internaţional de chimie pură şi aplicată va avea loc între 6 şi 12 august, la Montreal. El va fi precedat, în zilele de 2—5 august, de a XXI-a Conferinţă a Uniunii internaţionale de chimie, şi în zilele de 27 iulie—1 august de un colocviu internaţional cu privire la chimia macromoleculară.

Lucrările Congresului se vor desfăşura în trei secţiuni :

1) *Chimie fizică :* structura şi reactivitatea speciilor moleculare mici ; starea solidă ; proprietăţile chi-

mice şi termodinamice la temperaturi ridicate ; chimie nucleară.

2) *Chimie aplicată:* structura şi activitatea catalitică a suprafeţelor metalice ; procese metalurgice ; electrochimie ; mase plastice şi polimeri înalţi ; chimia lemnului.

3) *Chimie analitică:* analiza metalelor şi a mineralelor ; chimia analitică a metalelor mai puţin comune.

Programul va fi completat cu un colocviu de chimie organică cu privire la stereochimia dinamică.

A V-a REUNIUNE A „ZILELOR INTERNAŢIONALE ALE CULORII"

Între 23—26 mai a avut loc la Düsseldorf a V-a reuniune a „Zilelor internaţionale ale culorii".

Lucrările reuniunii s-au desfăşurat în cadrul următoarelor secţiuni :

— colorimetrie aplicată
— psihologia culorii
— aplicaţii industriale.

AL III-LEA SIMPOZION INTERNAŢIONAL DE CROMATOGRAFIE ÎN STARE GAZOASĂ

Între 13—16 iunie 1961 va avea loc la Avon Arbar (Michigan-S.U.A.) al III-lea Simpozion internaţional de cromatografie în stare gazoasă.

Simpozionul se va ocupa în special de aplicaţiile cromatografice în stare gazoasă în industrie şi biologie, precum şi de problemele aparaturii necesare separării şi detectării.

PRIMUL CONGRES INTERNAŢIONAL DE TEHNICA VIDULUI

Între 20—24 iunie 1961 se desfăşoară la Paris lucrările primului Congres internaţional de tehnica vidului. Congresul este organizat de către Uniunea internaţională de fizică pură şi aplicată şi de Federaţia europeană de inginerie chimică.

Lucrările Congresului se vor desfăşura pe cinci secţiuni, avînd următorul program :

I. Bazele ştiinţifice ale tehnicii vidului : a) fizica stării de gaz ; b) fizica stărilor de suprafaţă ; c) fenomene electrice de joasă presiune.

II. Probleme tehnice generale : a) producerea presiunilor joase ; b) măsurarea presiunilor joase ; c) accesorii diverse.

III. Ultra vidul.

IV. Metalurgia sub vid : a) tratamente termice ; b) fuziunea ; c) evaporarea.

V. Aplicaţii diverse.

O NOUĂ METODĂ DE OBŢINERE A ETILENEI ŞI A PROPILENEI

Etilena şi propilena pot fi obţinute în mod rentabil după metoda de piroliză oxidativă a lui S. F. Vasiliev şi N. V. Lavrov. Piroliza are loc la presiunea atmosferică şi la temperatura de 850°C, în prezenţa oxigenului. Conversiunea este de 73% pentru etan şi de 91% pentru propan, faţă de 49% cît rezultă la piroliza obişnuită, în absenţă de oxigen. Ca produse secundare se formează hidrogen şi oxid de carbon. Energia termică necesară pentru reacţia de disociere a etanului, $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$, provine de la reacţia exotermă de oxidare a etanului, care are loc în zona de contact a gazelor încălzite conţinînd oxigen.

EVOLUŢIA CONSUMULUI MONDIAL DE CAUCIUC NATURAL ŞI SINTETIC ÎN PERIOADA 1950—1960

Anul	Cauciuc natural,		Cauciuc sintetic,		Total, t
	t	%	t	%	
1950	1 750 200	75	589 300	25	2 339 500
1951	1 539 300	65	825 500	35	2 364 800
1952	1 493 600	62	899 200	38	2 392 800
1953	1 681 600	65	886 500	35	2 568 100
1954	1 803 500	71	751 900	29	2 255 400
1955	1 910 200	64	1 079 600	36	2 989 800
1956	1 933 100	63	1 150 700	37	3 083 800
1957	1 920 400	60	1 277 700	40	3 198 100
1958	2 014 300	61	1 267 500	39	3 281 800
1959	2 138 700	57	1 582 400	43	3 721 000
1960	2 150 000	55	1 757 000	45	3 907 000

Într-un deceniu, consumul de cauciuc natural a crescut cu 22,8%, consumul de cauciuc sintetic cu 198,1%, iar consumul total de cauciuc cu 67%.

IMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII ÎNGRĂŞĂMINTELOR DE AZOTAT DE AMONIU ÎN R.P.U.

Îngrăşămintele de sinteză, obţinute din azotat de amoniu, sînt higroscopice şi au o pronunţată tendinţă de aglomerare. În vederea eliminării acestor neajunsuri şi pentru micşorarea pierderilor de amoniac prin descompunere, s-a încercat înlocuirea carbonatului de calciu cu dolomită. Încercările descrise au avut scopul de a combate părerea unor specialişti — conform căreia prezenţa magneziului în astfel de îngrăşăminte ar fi dăunătoare.

Autorul a folosit la încercări azotat de amoniu tehnic, cu 1,5% umiditate şi 0,4 g/kg acid liber, care a fost topit la 155—160°C cu dolomită fin granulată. S-a obţinut un produs cu circa 25% azot.

Paralel au fost efectuate încercări similare cu carbonat de calciu ; s-a constatat că acesta a cauzat o efervescenţă puternică în timpul topirii, pe cînd topitura cu dolomită s-a omogenizat încet şi aproape fără degajare de gaze. Probele obţinute cu dolomită conţin mai puţin calciu şi magneziu solubil şi astfel sînt mai puţin higroscopice decît cele obţinute cu carbonat de calciu. De asemenea, conţinutul în azot este mai ridicat, întrucît dolomita reacţionează mai încet cu azotatul de amoniu decît carbonatul de calciu.

Rezultatele obţinute au fost verificate în continuare, folosind pentru analiză carbonat de calciu şi carbonat de magneziu p.a. Carbonatul de magneziu ca atare are un efect de descompunere asupra azotatului de amoniu, pe cînd dolomita are tocmai efect contrariu. Autorul atribuie comportarea dolomitei structurii cristaline diferite de a carbonatului de magneziu.

UNIUNEA SOVIETICĂ

De curînd a fost pusă la punct o nouă și promițătoare metodă pentru producția de etilenă și propilenă, prin piroliza oxidativă a etanului și propanului. Piroliza are loc la o temperatură de circa 850°C și la presiunea atmosferică, în prezența oxigenului. Reacția are loc cu o conversie de 73% a etanului și 91% a propanului, față de o conversie medie de 49% în cazul pirolizei termice obișnuite. Oxidarea exotermă are loc în zona de amestecare a gazelor încălzite.

In prezența oxigenului, piroliza are loc la temperaturi considerabil mai scăzute decît la piroliza pur termică, cu un randament sporit în etilenă și propilenă. Datorită simplității reacției și a sistemului de încălzire, este posibilă și o scădere a costurilor de fabricație.

Metoda permite obținerea unui randament de 70% la transformarea etanului în etilenă și de 43,2% la transformarea propanului în etilenă, plus 14,5% la transformarea propanului în propilenă. Se obține, de asemenea, ca produs secundar, gaz de sinteză.

Pe baza acestei metode se prevede posibilitatea construirii unor instalații industriale care să poată prelucra anual 175 000 t propan.

★

Dezvoltarea industriei chimice din Uniunea Sovietică continuă într-un ritm vertiginos. Ca urmare a sarcinilor ce revin sectorului chimic în planul de șapte ani, în anul 1960 au fost date în funcțiune un număr de aproximativ 50 întreprinderi noi, printre care patru fabrici de cauciuc sintetic, cinci fabrici de fire artificiale și două fabrici de anvelope.

Din investițiile de 105 miliarde ruble, acordate industriei chimice în septenal, peste 50 miliarde ruble sînt alocate industriei de materiale sintetice. În afară de extinderea producției de materiale sintetice (materiale plastice, fibre chimice, cauciuc sintetic, detergenți etc.), va avea loc și o puternică dezvoltare a petrochimiei.

Dezvoltarea industriei chimice a U.R.S.S. creează noi perspective pentru o creștere considerabilă a comerțului exterior cu produse chimice. Astfel, creșterea totală a comerțului exterior al U.R.S.S. a fost în anul 1958 cu 39% mai mare decît în anul 1955. În tabela 1 se prezintă o serie de date privind comerțul exterior al Uniunii Sovietice în domeniul chimicalelor de unde se poate observa că exporturile de chimicale au crescut numai în intervalul 1956—1958 cu 21%.

Tabela 1

COMERȚUL EXTERIOR AL U.R.S.S. CU PRODUSE CHIMICE (mil. ruble)

Conținut	1956	1957	1958
Circulația mărfurilor	1 106,8	1 253 6	1 467,1
Țări socialiste	817,6	845,8	873,9
Țări capitaliste	289,2	407,8	593,2
Export	537,0	608,1	649,1
Țări socialiste	391,9	433,6	419,3
Țări capitaliste	145,1	174,5	229,8
Import	569,8	645,5	818,0
Țări socialiste	425,7	412,1	454,6
Țări capitaliste	144,1	233,4	363,4

Cea mai mare parte a comerțului exterior cu produse chimice se execută cu celelalte țări socialiste: R.D. Germană, R.P. Chineză, R.S. Cehoslovacă, R.P. Polonă, R.P. Ungară și R.P. Romînă. Datele referitoare la comerțul cu produse chimice al U.R.S.S. cu țările socialiste sînt redate în tabela 2. Uniunea Sovietică furnizează țărilor socialiste: materii prime, îngrășăminte chimice, diferite produse chimice anorganice și organice, precum și aparatură complexă pentru construcția de uzine chimice.

Tabela 2

COMERȚUL EXTERIOR CU PRODUSE CHIMICE ÎNTRE UNIUNEA SOVIETICĂ ȘI ȚĂRILE SOCIALISTE (mil. ruble)

Țara	1956		1958	
	Export	Import	Export	Import
R.P. Albania	6,7	—	12,5	—
R.P. Bulgaria	22,9	7,8	55,0	9,4
R.P. Ungară	21,5	5,3	36,3	31,1
R.D. Germană	83,3	235,9	96,7	216,0
R.D. Vietnam	2,3	0,6	4,3	1,1
R.P. Chineză	16,3	118,8	28,2	104,0
R.P.D. Coreeană	21,9	4,9	21,3	17,7
R.P. Mongolă	18,7	0,3	11,0	0,2
R.P. Polonă	66,0	24,0	38,1	18,9
R.P. Romînă	49,2	9,9	60,0	15,2
R.S. Cehoslovacă	78,9	9,5	50,5	30,0

O serioasă dezvoltare au cunoscut și schimburile comerciale cu produse chimice între Uniunea Sovietică și statele capitaliste. Numai între anii 1956—1958 volumul acestor schimburi s-a mărit de două ori (tabela 3).

Tabela 3

COMERȚUL EXTERIOR CU PRODUSE CHIMICE ÎNTRE U.R.S.S. ȘI O SERIE DE ȚĂRI CAPITALISTE (mil. ruble)

Țara	1956		1958	
	Export	Import	Export	Import
Austria	1,3	21,0	1,1	13,8
Anglia	5,9	4,3	4,3	18,4
India	3,0	4,9	5,1	9,2
Italia	4,4	39,4	9,2	38,7
Olanda	10,5	8,6	20,0	29,3
Norvegia	4,2	5,8	5,1	6,2
S.U.A.	32,8	—	31,5	2,0
Finlanda	25,2	8,6	26,2	15,0
Franța	13,7	14,7	16,9	24,0
R.F. Germană	6,9	13,6	13,2	22,8
Japonia	0,02	—	13,6	5,4

Odată cu creșterea potențialului industriei chimice are loc și modificarea structurii exportului de chimicale din U.R.S.S. Paralel cu exportul unor produse tradiționale, cum sînt: colofoniul, terebentina, naftalina, îngrășămintele chimice etc., o importanță crescîndă o capătă exporturile de cauciuc sintetic, coloranți, medicamente, reactivi și izotopi radioactivi.

★

Pînă în anul 1965 se vor construi în Uniunea Sovietică încă 16 fabrici noi de celuloză și hîrtie. Prin aceasta va fi posibil, printre altele, să se sporească producția hîrtiei de ziar, în anul 1965, de 2,5 ori față de anul 1958.

★

La uzina de cauciuc sintetic din Jefremov, una din cele mai mari uzine de acest gen din U.R.S.S., a început în cursul anului 1960 fabricația de cauciuc butil.

R. D. GERMANĂ

La rafinăria din Schwedt, care va fi alimentată cu petrol din U.R.S.S. prin conducta care străbate şi R. P. Polonă, a început montarea instalaţiilor tehnologice. În anul 1960 au fost realizate : atelierul mecanic, centrala de forţă şi 14 rezervoare, din care nouă pentru combustibili Diesel, iar cinci pentru păcură.

★

Se continuă într-un ritm susţinut şi lucrările pentru punerea în funcţiune a fabricii de hîrtie de la Schwedt, care va fi una din cele mai mari şi moderne uzine de acest fel din Europa centrală.

În anul 1961 va fi dată în funcţiune o parte a uzinei, producîndu-se zilnic 100 t cartoane şi 200 t hîrtie de ziar.

★

În prezent se desfăşoară lucrări de construcţii şi montaje şi pe şantierul uzinei de aluminiu din Lanta. Această uzină va începe să producă în anul 1964, livrind anual o cantitate de 20 000 t aluminiu.

★

Producţia industrială de polistiren rezistent la şoc va începe în anul 1962 la uzinele Buna, realizîndu-se 2 000 t. În anul 1965 producţia acestui material plastic va creşte la 4 000 t.

★

În R. D. Germană se va dezvolta în anii care urmează o puternică industrie petrochimică. Cu toate că industria de prelucrare a cărbunilor bruni este în stare să livreze numeroase produse necesare industriei chimice, obţinerea aceloraşi produse din petrol este mai economică.

Dacă, de exemplu, s-ar pune problema măririi producţiei de carburanţi inclusiv a combustibililor pentru cazane cu încă 2 milioane tone/an, ar fi necesară pentru aceasta obţinerea unei cantităţi suplimentare de 4 milioane tone/an gudron de cărbune brun (menţionăm că în prezent se produc în R.D.G. 2 milioane tone gudron de cărbune brun). Pentru această cantitate suplimentară de gudron ar fi necesară mărirea extracţiei de cărbune brun brut cu încă 90 milioane tone şi o sporire a producţiei de brichete cu 45 milioane tone. Dacă la cele de mai sus se adaugă şi instalaţiile de cocsificare şi hidrogenare, investiţiile totale pentru realizarea unui asemenea program ating 12 miliarde mărci.

În acelaşi timp, construirea noii rafinării la Schwedt pe Oder, care va prelucra anual 4 milioane tone de petrol, necesită numai 10% din investiţiile indicate mai sus.

Pe această linie se prevede dezvoltarea unor noi instalaţii petrochimice la uzinele Leuna. Aici producţia actuală de 6 000 tone etilenă va spori la 30 000 tone în anul 1962. În 1965 se vor produce la această uzină 80 000 tone *n*-butan pentru obţinerea de butadienă. Totodată se examinează şi posibilitatea sintezei izoprenului din materii prime petrochimice.

De asemenea, se vor mai pune în funcţiune instalaţii pentru fabricarea polietilenei (la presiune înaltă şi joasă), instalaţii pentru obţinerea hidrocarburilor aromatice, pentru obţinerea alcoolului propilic prin sinteză oxo, pentru fenol prin procedeul cumen şi altele.

★

Producţia industrială din R. D. Germană a fost în primul semestru al anului 1960 cu 10% mai mare faţă de producţia realizată în semestrul I din 1959. În tabela de mai jos sînt prezentate creşterile de producţie la cîteva produse chimice.

PRODUCŢIA UNOR CHIMICALE ÎN SEMESTRUL I 1960

Produsul	U/M	Producţia în semestrul I 1960	Creşterea în % faţă de semestrul I 1959
Fontă	mii t	978,7	4
Oţel	mii t	1 638,7	3
Acid sulfuric (SO_3)	mii t	284,9	5
Sodă calcinată	mii t	303,4	4
Sodă caustică	mii t	160,8	7
Carbid	mii t	464,7	7
Îngrăşăminte cu fosfor (P_2O_5)	mii t	88,6	15
Mătase Dederon	tone	1 007,6	24

R. P. UNGARĂ

Uzinele chimice de la Izolnok pe Tisa vor deveni în anii care urmează un centru important al industriei anorganice. Pe lîngă actuala instalaţie de obţinere a acidului sulfuric, se construieşte o mare fabrică de superfosfat care va produce, începînd din anul 1962, o cantitate de 200 000 tone/an îngrăşăminte chimice.

A început şi construcţia unei noi fabrici de acid sulfuric, care va avea o capacitate de producţie cu 25 000 t mai mare faţă de actuala instalaţie în funcţiune. Este, de asemenea, prevăzută construirea unei a treia instalaţii de acid sulfuric, astfel că în anii viitori la uzinele din Izolnok se vor produce aproximativ 315 000 t acid sulfuric pe an.

Paralel se vor dezvolta şi instalaţiile pentru fabricarea superfosfatului, astfel încît în anul 1966 la Izolnok vor exista capacităţi de producţie de 600 000 tone/an.

De altfel în ultimii ani producţia de superfosfat şi acid sulfuric din R. P. Ungară a fost în continuă creştere (mii tone) :

	1958	1959	Sem. I 1960
Acid sulfuric	130,5	147,8	75,7
Superfosfat	205,4	230,9	124,5

★

Sub denumirea de „Uzinele chimice Beremend" se construieşte în prezent un nou centru al industriei chimice din R. P. Ungară. În prima etapă vor fi puse în funcţiune o instalaţie pentru obţinerea clorului, avînd o capacitate de 10 000 tone/an, şi o instalaţie pentru fabricarea clorurii de polivinil, cu o capacitate de 6 000 tone/an. Se vor obţine, de asemenea, cantităţi importante de sodă caustică şi acid clorhidric.

Tot în această uzină se va produce şi acetilenă din carbid, necesară fabricării clorurii de polivinil. După terminarea celei de-a doua faze de construcţie uzina va dispune de o capacitate de producţie de 16 000 t clorură de polivinil.

★

În ultimii ani s-a dezvoltat apreciabil livrarea în străinătate de instalaţii pentru obţinerea oxigenului fabricate în R. P. Ungară. Astfel, în prezent funcţionează cinci asemenea fabrici în U.R.S.S., patru în R.P. Chineză şi şapte în Argentina.

În prezent R. P. Ungară livrează o instalaţie pentru fabricarea oxigenului în R. P. F. Jugoslavia, care va fi urmată de încă alte trei. Cinci instalaţii noi vor fi, de asemenea, livrate în R. P. Chineză.

R. P. BULGARIA

În prezent se elaborează în Uniunea Sovietică un proiect pentru un centru siderurgic care va fi amplasat în apropiere de Sofia. Combinatul, care va livra anual 1,15 milioane tone fontă, 1,3 milioane tone oţel şi 1 milion tone laminate, va fi unul dintre cele mai mari din estul Europei.

★

În regiunea Burgas din R. P. Bulgaria se prevede construirea unei instalaţii de distilare uscată a cărbunelui brun. Această instalaţie va folosi drept materie primă cărbunele brun din regiune, care prezintă un conţinut de gudron de 20%.

★

Tot în apropierea oraşului Burgas a început construirea unei noi rafinării de ţiţei, care va fi terminată în anul 1963. Această rafinărie se execută cu ajutorul tehnic al Uniunii Sovietice şi va fi cea mai mare din R. P. Bulgaria. Rafinăria va prelucra ţiţei din U.R.S.S. şi din producţia proprie.

R. D. VIETNAM

Ca urmare a eforturilor depuse pentru lichidarea distrugerilor provocate de război şi a investiţiilor acordate de stat, în R. D. Vietnam se dezvoltă un puternic sector industrial. Aproape jumătate din totalul investiţiilor alocate în perioada 1958—1960, care se ridică la 1,977 miliarde ruble, sînt destinate industriei.

În tabela alăturată sînt prezentate o serie de realizări ale producţiei industriale, între anii 1957—1960.

Producţia	U/M	1957	1960
Energie electrică	mil. kWh	132	271
Antracit	mii t	1 088	2 700
Staniu	t	104	430
Minereu de crom	t	3 747	32 000
Apatită	mii t	66	400
Fosfaţi	mii t	22	65
Ciment	mii t	165	450

Un accent deosebit se pune pe dezvoltarea industriei grele. Astfel, în 1958 a fost pusă în funcţiune, cu ajutor sovietic, la Hanoi, o uzină modernă pentru maşini-unelte. R. P. Chineză a construit o uzină siderurgică, care în etapa finală va produce 200 000 t fontă pe an.

R.P.D. COREEANĂ

Planul cincinal al Republicii Populare Democrate Coreene (cuprins între anii 1957—1961) are următoarele obiective pentru producţia industrială :

energie electrică	9,7	miliarde kWh
cărbune	12	milioane t
fontă	700	mii t
oţel	670	mii t

În ultimii ani s-au făcut progrese importante care se reflectă în realizările anilor 1958 şi 1960 :

Producţia	U/M	1958	1960
Energie electrică	miliarde kWh	7,63	9,20
Cărbune	mil. t	6,38	11,00
Fontă	mii t	393	852
Oţel	mii t	365	630
Ciment	mii t	1 233	2 349
Îngrăşăminte chimice	mii t	458	606

Realizările de pînă acum arată, cît se poate de clar, că actualul plan va fi îndeplinit cu succes şi chiar depăşit.

PROBLEME ALE DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI PETROLIFERE ŞI CHIMICE DIN REPUBLICA POPULARĂ UNGARĂ

Republica Populară Ungară are o suprafaţă de 93 030 km^2 şi o populaţie de 9 889 000 locuitori, ceea ce reprezintă 106,3 locuitori/km^2.

Industria chimică a R.P. Ungare a luat fiinţă pe la mijlocul secolului trecut şi s-a dezvoltat mult mai repede decît alte industrii. Cu toate că în timpul celui de-al doilea război mondial 26% din uzinele chimice ungare au fost parţial distruse, reconstrucţia a fost realizată rapid şi cu bune rezultate. Încă din anul 1947 industria chimică a atins aproape nivelul din 1938, iar în anul 1949 ea a produs cu 74% mai mult decît în anul 1938.

Industria chimică este un factor important al economiei naţionale. În ceea ce priveşte consumul de cărbuni, industria chimică ungară ocupă al doilea loc (după industria energetică) ; în ceea ce priveşte consumul de energie electrică, ocupă locul patru (după industria siderurgică, extracţia cărbunelui şi industria constructoare de maşini). Acelaşi loc îl ocupă şi în ceea ce priveşte investiţiile.

Industria chimică ungară creşte continuu, conform planului de stat al dezvoltării economiei naţionale.

Baza energetică şi de materii prime

R. P. Ungară nu dispune de cantităţi mari de materii prime clasice ale industriei chimice. Ea nu posedă zăcăminte de sare şi fosfaţi naturali şi îşi acoperă nevoile de sulf din import. Producţia de ţiţei acoperă numai 42,5% din necesar. Subsolul R.P. Ungare conţine minereuri de mangan şi fier ; în ceea ce priveşte producţia de bauxită, ea se situează pe locul doi în Europa.

Baza energetică este constituită, în cea mai mare parte, din producţia de cărbuni (care este însemnată), şi, în ultimul timp, din producţia de combustibili lichizi. Tabela 1 cuprinde date privind producţia principalelor bogăţii naturale ale R.P. Ungare şi producţia de energie electrică.

Tabela 1

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI EXTRACTIVE

Produsul	U/M	1938	1948	1955	1958
Energie electrică	mil. kWh	1 399	2 228	5 428	6 476
Huilă	mii t	1 042	1 238	2 692	24 240
Lignit	mii t	8 318	9 377	19 623	
Gaze naturale	mil. m^3	8	320	545	375
Ţiţei	mii t	43	480	1 601	828
Minereuri de :					
mangan (conţinut de Mn)	mii t	8,9	20	37	38[1])
fier (conţinut metalic 30%)	mii t	298	272	353	371
bauxită	mii t	540	478	1 241	1 052

1) În 1957.

Cu toate că nu are asigurată o suficientă bază de materii prime, industria petrolieră şi chimică a R.P. Ungare s-a dezvoltat şi continuă să crească pe baza importului. Dezvoltarea industriei chimice ungare a început prin crearea industriei anorganice grele şi a industriei farmaceutice.

Industria chimică anorganică

Industria acidului sulfuric şi a îngrăşămintelor chimice constituie centrul de greutate al industriei anorganice, bazat pe necesitatea dezvoltării agriculturii. Tabela 2 indică producţia principalelor produse anorganice.

În prezent funcţionează în R.P. Ungară trei fabrici de acid sulfuric, dintre care două lucrează conform procedeului de contact şi una conform procedeului cu turnuri cu producţie intensivă.

Tabela 2

PRODUCŢIA PRODUSELOR ANORGANICE DE BAZĂ

Produsul	U/M	1956	1957	1958	1959
Acid sulfuric	t	101 321	114 523	130 441	147 784
Acid clorhidric	t	14 859	15 470	18 213	18 360
Acid azotic	t	54 700	48 700		
Fosfat trisodic	t	5 692	4 863	5 242	5 951
Sodă caustică [1]	t	12 092	13 566	16 959	15 963
Oxigen	mii m³	22 769	15 798	32 687	—

1) Inclusiv cantităţile de sodă recuperată ; în 1960 = 17 000 t.

Îngrăşămintele chimice se produc în cantităţi mari în diferite uzine ; pentru viitor este prevăzută o creştere masivă a producţiei. Îngrăşămintele cu azot se fabrică în două mari combinate : Pét şi Borsod (construit în 1958). La Pét se foloseşte ca materie primă lignitul, gazeificat într-un cuptor special. Această fabrică, care înainte de cel de-al doilea război mondial producea anual 25 000 t îngrăşăminte cu azot, a produs în 1960 98 500 t îngrăşăminte conţinînd 20,5% element activ.

Cu ajutorul U.R.S.S. este în construcţie, la combinatul Tiszavidek, o instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu. Conform unor cifre provizorii, producţia va fi de 300 000 t/an ; aceasta este a treia instalaţie de acest gen în R.P. Ungară.

Combinatul chimic Borsod cuprinde cea mai importantă fabrică de îngrăşăminte chimice, care a livrat în 1960 132 000 t îngrăşăminte. Gazele naturale înlocuiesc cocsul utilizat ca sursă de hidrogen. Pentru producerea superfosfaţilor lucrează în prezent două fabrici.

Industria metalelor neferoase se bazează în special pe producţia de aluminiu, R.P. Ungară avînd rezerve însemnate de bauxită. Producţia de aluminiu a început în 1934 ; în prezent, lucrează trei uzine cu o capacitate de 44 000 t/an.

Tabela 3

PRODUCŢIA DE BAUXITĂ, ALUMINĂ ŞI ALUMINIU
(mii t)

Produsul	1938	1950	1955	1958
Bauxită	540	578	1 241	1 052
Alumină	7	34	154	170
Aluminiu	1,3	18	37	41

Industria chimică organică

Industria chimică organică se bazează în special pe producţia de medicamente, produse din cauciuc şi materiale plastice. Dintre produsele organice de bază fac parte toluenul, xilenul şi benzenul, obţinut la cocseriile oţelăriilor „Dunărea".

Pentru satisfacerea necesarului de produse intermediare obţinute din gudron a fost pusă în funcţiune, în anul 1959, o uzină care produce în special fenol, piridină, naftalină, uleiuri, răşini.

Industria prelucrării cauciucului are în Ungaria o vechime de peste 100 ani ; în ultimul timp ea s-a dezvoltat prin folosirea de cauciuc sintetic. La uzinele „Hungaria", a fost terminată recent construcţia unei secţii de fabricare a cauciucului sintetic.

Industria materialelor plastice nu a ţinut pasul cu dezvoltarea generală a industriei chimice. Consumul de materiale plastice pe cap de locuitor este de 1,5 kg. Cea mai mare parte a materialelor plastice fabricate in R.P. Ungară sînt produse de condensare : doroplast, dorolac, arbocol, nobilit, nikeplast, amicol, thermonit, fugolit şi pabit.

Au început să lucreze staţii pilot pentru producerea polietilenei şi polimetacrilaţilor. Tot în staţii pilot se produc siliconi, poliamide şi poliesteri armaţi cu fibre de sticlă. Recent a intrat în funcţiune secţia de fabricare a clorurii de polivinil de la uzinele chimice „Hungaria" din Budapesta, a cărei capacitate de producţie este de 600 t/an. Policlorura de vinil este fabricată după un procedeu original, pornind de la acetilena din carbură de calciu.

În R.P. Ungară a început şi producţia unei spume pe bază de polistiren care prezintă numeroase avantaje faţă de CPV, precum şi producţia de „silester", produs derivat din alcool, din care se fabrică un material plastic cu diverse utilizări. Iniţial se vor produce 60 t/an. Se fabrică şi materiale plastice pe bază de celuloză. În tabela 4 este cuprinsă dezvoltarea producţiei de materiale plastice.

Producţia de fibre poliamidice „Danulon" a fost, în 1960, de 360 t, şi va ajunge, în 1962, la 1 000 t. Combinatul chimic „Cholor-Chemia" a pus în funcţiune o instalaţie pilot pentru fabricarea unei fibre poliesterice după un procedeu propriu.

Cea mai veche şi în acelaşi timp cea mai dezvoltată ramură a industriei chimice este industria farmaceutică. Din cauza lipsei de materii prime naturale, dezvoltarea industriei farmaceutice a întîmpinat unele dificultăţi. De aceea, institutele de cercetări din R.P. Ungară au dat mare importanţă sintezelor organice farmaceutice. Institutul farmacologic din

Tabela 4

PRODUCŢIA DE MATERIALE PLASTICE (t) [1]

Produsul	1957	1958	1959
Fenoplaste	2 874	3 445	3 555
Aminoplaste	1 124	1 526	2 666
Răşini alchidice	546	690	877
Alte materiale plastice	46	32	119
Total	4 590	5 693	7 217
Materiale plastice pe bază de celuloză	1 804	1 962	2 174
Total general	6 394	7 655	9 391

1) În 1960 s-au produs 194 t CPV praf şi 301 t caprolactamă.

Budapesta, în colaborare cu fabrica „Chinoin", a pus la punct producţia de „Novatropină", „Novurit", „Perparin", foarte apreciate în practica medicală. O

realizare de mare importanță este și izolarea de către cercetătorii maghiari a vitaminei C din ardei. În 1957, R.P. Ungară ocupa locul șase pe plan mondial în producția de morfină, cu o cantitate de 10 000 kg. În producția de morfină brută, obținută din capsule uscate de mac, R.P. Ungară ocupă primul loc din lume. Cercetătorii fabricii „Chinoin" au rezolvat problema sintezei papaverinei, fapt în urma căruia R.P. Ungară a devenit prima exportatoare de papaverină din lume. Produsele farmaceutice se produc în trei mari uzine: „Chinoin", „Gedeon", „Richter" și Combinatul de produse farmaceutice și dietetice; acesta din urmă și-a mărit producția de vitamină C de la 12 la 15 t/an, livrînd o mare cantitate pentru export. De curînd a fost construită fabrica de la Debrețin, specializată în producerea antibioticelor. Tabela 5 sintetizează date privitoare la producția principalelor produse farmaceutice.

Tabela 5

PRODUCȚIA PRINCIPALELOR MEDICAMENTE (kg)

Produsul	1956	1957	1958	1959
Acid salicilic	97 900	150 951	171 083	216 748
PAS	59 147	63 116	89 400	117 702
Fenacetină	50 060	52 225	25 674	20 205
Sulfaguanidină	41 078	81 913	103 611	147 805
Penicilină, miliarde unități	6 565	8 190	9 183	6 359
Amidazofer	18 481	23 923	25 705	24 895
Ultraseptil	27 828	28 918	24 115	14 590
Superseptil	20 997	24 602	37 144	69 772
Streptomicină	663	1 747	2 067	1 395
Vitamina D_2	107	104	60	96
Vitamina B_{12}, g	659	1 091	2 172	3 648

Prelucrarea țițeiului, petrochimie

Industria extractivă de țiței este foarte tînără. Primul zăcămînt a fost descoperit în anul 1937; în 1958, producția a depășit 800 000 t. Recent a fost descoperit un nou zăcămînt de țiței asfaltos.

Producția acoperă în prezent 42,5% din capacitatea rafinăriilor existente. Restul se importă, în cea mai mare parte din U.R.S.S.

R.P. Ungară nu dispune de mari posibilități pentru producerea de energie, de aceea s-a dat o mare importanță producției de combustibili, carburanți și uleiuri minerale.

Cea mai mare parte din necesarul energetic se acoperă din producția de cărbune; în 1958, 18% din acest necesar se acoperea din gaz metan și produse petrolifere, cifra fiind în continuă creștere. În prezent funcționează șapte rafinării; două noi rafinării sînt în construcție, lîngă Budapesta. Fiecare dintre acestea va avea capacitatea de prelucrare de 1 milion t țiței/an. La rafinăria de la Szöny a intrat în funcțiune, la sfîrșitul anului 1960, o instalație de cracare și una de reformare pentru fabricarea supercarburanților. A doua rafinărie de la Szaszhalombatta va prelucra țiței importat din U.R.S.S. și va produce în special lubrifianți. Tabela 6 reflectă producția principalelor produse petrolifere.

Tabela 6

PRODUCȚIA DE PRODUSE PETROLIFERE

Produsul	1955	1958	1959
Benzină	151 195	272 125	300 689
Lampant	62 435	47 055	45 261
Motorină	330 529	521 402	640 950
Bitum	149 043	229 499	288 731

Cercetări — proiectare

Cercetările științifice ocupă un loc însemnat în dezvoltarea economiei naționale ungare. Industria chimică utilizează nenumărate procedee originale. Printre cele mai importante sînt cele din industria farmaceutică, procedeul de preparare a furanului plecînd de la furfurol, fabricarea bentonitei organofile — cu interesante aplicații în industria vopselelor de ulei, unde împiedică formarea depozitelor, și în producția de lubrifianți. Cu ajutorul izotopilor radioactivi s-a reușit să se determine gradul de coroziune a metalelor și au fost găsite mijloacele corespunzătoare de protecție. Din esența de terebentină a fost extras un nou produs pentru protecția plantelor, insecticidul „Toxaphen".

Sînt în curs de proiectare multe fabrici și instalații care, conform prevederilor celui de-al doilea plan cincinal, vor servi dezvoltării industriei chimice.

Plan economic — perspective de dezvoltare

Economia națională ungară se dezvoltă conform planurilor de stat, care asigură baza materială a construirii socialismului.

În anul 1961 a început cel de-al doilea plan cincinal. Pe baza acestui plan, producția industrială a R.P. Ungare va crește, pînă în 1965, cu 65—70% față de anul 1958. În cadrul industriei în general, industria chimică se va dezvolta foarte mult, urmînd ca la sfîrșitul cincinalului producția chimică să se dubleze față de 1958.

Cea mai importantă creștere va marca industria de îngrășăminte. Baza acestei dezvoltări o formează construirea combinatului chimic Theis, a cărui capacitate de producție va fi de 100 000 t/an amoniac, 10 000 t/an uree și 20 000 t/an superfosfați; în 1965 el va ajunge la 650 000 t produse. Este prevăzută dublarea capacității de producție a combinatului „Borsod", care va lucra pe bază de gaze naturale. Industria de acid sulfuric se va dezvolta prin reconstrucția fabricilor existente și prin construirea a două noi fabrici cu o capacitate de 100—120 mii t/an.

În ceea ce privește materialele plastice, se va trece la producția pe scară largă, în special a celor două produse termoplaste mai importante: CPV și polietilenă. Producția de materiale plastice va crește, de la 8 000 t/an, în 1960, la 45 000 t/an. Uzina de la Berente va produce 16 000 t/an CPV, iar cea de la Tiszapalkonya 10 000 t/an polietilenă.

Este prevăzută construirea unei fabrici de fenoplaste și aminoplaste cu capacitatea totală de 16 000 t/an și a instalațiilor pentru obținerea rășinilor necesare industriei de lacuri, cu o capacitate de 4 000 t/an. Pe scară mai mică se vor fabrica rășini poliesterice, esteri ai celulozei, rășini siliconice, metacrilat de metil, poliuretani, rășini alchidice și epoxidice. Este de asemenea prevăzută mărirea capacității instalațiilor existente pentru producerea anhidridei ftalice și a ftalatului de dibutil, producerea alcoolului metilic și a aldehidei formice. În aceeași măsură va crește și producția de fibre sintetice (de la 300 t/an la 3—4 000 t/an). Producția de fibre poliamidice „Danulon" va crește, pînă în 1965, de opt ori față de 1959. Pentru aceasta se va construi o fabrică la Nyerdesujfalu cu capacitatea de 1 000 t/an. Caprolactama necesară va fi produsă în țară.

Materia primă pentru industria petrochimică, a materialelor plastice și a cauciucului o va constitui țițeiul, atît din producție proprie cît și din import. Conducta în curs de construcție, care va furniza țiței din U.R.S.S., va asigura o cantitate suficientă pentru dezvoltarea industriei chimice. Producția petrochimică se va ridica în 1965 la 60 000 t.

În 1965, producția industriei farmaceutice va fi aproape triplată față de nivelul anului 1958, prin extinderea și reconstruirea a trei fabrici din Budapesta. Se dă o mare atenție producției de tonice cardiace, antibiotice și vitamina B_{12}.

Pînă în 1965, producția de detergenți sintetici va crește de peste trei ori. Producția de lacuri și vopsele va fi aproape de două ori mai mare, iar procentul de lacuri bazate pe rășini sintetice va crește de la 17 la 30. Este prevăzută mărirea producției de sodă caustică, clor (două fabrici cu capacitatea de 10 000 t/an fiecare), DDT, hîrtie fotografică, substanțe auxiliare pentru industria textilă și coloranți.

În ceea ce privește aluminiul, producția va crește pînă la 55 000 t/an; producția de oxid de aluminiu va crește cu 25% față de 1959, adică la 250 000 t.

Capacitățile actuale de prelucrare vor crește pînă la 4—4,5 milioane t, prin extinderea rafinăriilor existente și prin construirea unei rafinării noi. Această extindere va contribui la mărirea producției pînă la 1,7—2 milioane t. În tabela 7 este arătată producția principalelor produse chimice pentru anul 1965, în comparație cu anul 1958.

Tabela 7

PERSPECTIVELE DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI CHIMICE ÎN 1965 (t)

Produsul	1958	1965
Îngrășăminte cu azot, 20,5 N [1])	160 000	720 000
Îngrășăminte cu fosfor, 18% P_2O_5 [2])	205 000	650 000
Acid sulfuric, 100%	130 000	400 000
Fenoplaste	2 640	9 000
Aminoplaste	1 240	7 500
Clorură de polivinil (praf)	—	12 000
Rășini epoxidice și altele	1 200	5 000
Alte mase plastice	150	3 000
Caprolactama	—	1 600
Fibre chimice	3 800	6 100
din care :		
Fibre sintetice	—	2 300
Sodă caustică	10 000	35 500
Acid clorhidric	18 000	32 500
Anhidridă ftalică	440	3 000
DDT	400	1 300
Anvelope pentru camioane, buc. [3])	220 000	430 000
Anvelope pentru automobile, buc. [4])	80 000	195 000
Benzi transportoare	1 500	3 000
Detergenți	4 200	13 200
Plastifianți	650	3 000
Lacuri și vopsele	25 000	50 000
Bauxită	1 052 000	1 500 000
Oxid de aluminiu	170 000	250 000
Aluminiu	40 000	55 000
Țiței	830 000	2 000 000
Gaze naturale, mii Nm^3	263 000	500 000

1) 279 000 t în 1960.
2) 266 000 t în 1960.
3) 850 000 buc. în 1960.
4) 84 000 buc. în 1960.

Investiții — indici tehnico-economici

Pentru îndeplinirea planului de stat, în al doilea cincinal se vor investi 80 miliarde forinți. Din această sumă, 1/6 este destinată industriei chimice. Numai în industria îngrășămintelor se vor investi 3,4 miliarde forinți.

În perioada realizării planului se va acorda o mare atenție problemei îmbunătățirii indicilor tehnico-economici. Se planifică reducerea consumului de energie pentru producția de NaOH, de la 3 800 la 3 350 kW/t. Fabricarea principalelor produse chimice va fi bazată pe cele mai ieftine materii prime; de exemplu, acidul sulfuric va fi produs 50% din sulf iar amoniacul 85% din gaze naturale. Producția de acetonă va fi bazată 95% pe gaze naturale, iar pentru producția de polietilenă se va folosi benzină ieftină, cu cifră octanică mică.

Comerțul exterior

Mărfurile de export ale R.P. Ungare se bucură de apreciere pe piața mondială. Articolele de cauciuc, produsele farmaceutice și cosmetice sînt articole tradiționale de export ale R.P. Ungare. În prezent se exportă în Belgia, Franța, R.F.G., Anglia următoarele produse intermediare : paranitrofenol, paradiclorbenzen, paranitroanilină, dimetilanilină, acid sulfanilic, acetanilidă, acid metanilic, bromură de *N*-cetilpiridină, tiogliconat de amoniu. Produse la fel de cunoscute și căutate sînt și agenții de protecție împotriva îmbătrînirii cauciucului, cum sînt fenilbetanaftilamina și aldolalfanaftilamina.

Industria mobilei din întreaga Europă folosește cu precădere „albumina din sînge", un agent de lipire natural obținut din sînge de bovine. Acest produs se fabrică în cantități importante în R.P.U. și se exportă și în S.U.A. Pigmentul „Aluvörös" — un inhibitor de coroziune utilizat ca grund pentru suprafețe metalice și pentru conservarea lemnului — este unul dintre articolele industriei chimice ungare cele mai căutate pe piața mondială. Printre principalii importatori sînt : R.F.G., R.S. Cehoslovacă, Austria, Olanda, Finlanda. R.A.U. Cel mai însemnat material pentru fabricarea nitrolacurilor este nitroceluloza pe bază de celuloză din lemn și puf de bumbac, utilizată la fabricarea lacurilor pentru caroserii, pentru piele și a lacurilor de unghii ; ea este exportată în R.F.G., Austria, Italia, Danemarca, Finlanda, Grecia și India.

Printre produsele de export mai trebuie amintită hîrtia chimică, din care hîrtia fotografică „forte" este de calitate superioară. Un alt produs nou de export este anticorosivul „Corex PI", utilizat cu succes în industriile : mecanică, electrotehnică, constructoare de aparate și de automobile.

Cei mai mari importatori de săpun metalic, denumit „Metalstearat" (din care se produc în R P. Ungară 14 tipuri), sînt : Anglia, Olanda, Austria, Turcia, Franța. Metalstearatul se folosește la fabricarea articolelor de cauciuc, a materialelor plastice, a produselor farmaceutice și cosmetice, a cerurilor, a creioanelor, precum și la trefilarea sîrmelor.

În comerțul cu medicamente, R.P. Ungară ocupă un loc însemnat pe piața mondială. Ca exportatoare de morfină brută, în 1957 a ocupat locul doi după Olanda, iar în comerțul de codeină și etilmorfină a fost depășită numai de Anglia. În exportul de papaverină se situează pe primul loc în lume. În 1959 s-au exportat medicamente în valoare de 70 milioane forinți. Prin întreprinderea pentru comerț exterior MEDIMPEX se exportă 90 sortimente materii prime și 210 produse finite farmaceutice.

Industriile chimică și petrolieră, care au o pondere însemnată în producția industrială a R.P. Ungare, se dezvoltă în toate sectoarele. Planul de stat pe anul trecut a fost îndeplinit cu succes; au fost create condițiile pentru ca și al doilea plan cincinal, care a început odată cu anul 1961, să fie îndeplinit și depășit. La aceasta contribuie și ajutorul multilateral dat de Uniunea Sovietică și colaborarea cu celelalte țări socialiste.

BIBLIOGRAFIE

1. Przmysl chemiczny nr. 9, 1960, p. 546—547.
2. Chemische Industrie nr. 11, 1960, p. 613—617.
3. Ungarisches Exportblatt nr. 12, 1960, p. 6.
4. L'industrie chimique et le phosphate nr. 4, 1960, p. 134 ; nr. 5, 1960, p. 166 ; nr. 6, 1960, p. 208.
5. Journal du four électrique nr. 3, 5—6, 1959, p. 117.

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

DESULFURAREA GAZELOR CU AJUTORUL FENOLILOR BIHIDROXILICI

A fost pusă la punct o nouă metodă de desulfurare a gazelor, cu ajutorul fenolilor omologi bihidroxilici: hidrogenul sulfurat este absorbit, la temperatura ambiantă, de o soluție alcalină de fenoli bihidroxilici, conform reacției :

$$R\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + 2H_2S \rightleftharpoons R\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2NaSH;$$

la fierbere, datorită creșterii acidității fenolilor, hidrogenul sulfurat poate fi eliminat din soluție. Acești fenoli sînt ușor solubili în apă și rezultă din distilarea uscată a lignitilor.

Avantajul acestei metode este că, spre deosebire de fenolii monohidroxilici, soluția de fenoli bihidroxilici poate fi folosită și la desulfurarea gazelor care conțin bioxid de carbon, deoarece la fierbere și acesta este complet eliminat din soluție. Prezența benzinei, oxigenului și a compușilor nesaturați din gaze nu deranjează reacția.

Drept component alcalin s-a întrebuințat, din considerente economice, soda calcinată; în principiu pot fi utilizate atît amoniacul, cît și soda sau potasa caustică. Soluția de spălare conține 1 g echivalent de sodiu/140 g amestec tehnic de fenoli bihidroxilici sub formă de soluție ~ 1,5 *n*. Soluția are pH = 13,5 la rece și absoarbe, la presiune parțială de 1 at a hidrogenului sulfurat, 50 g H_2S/l. La fierbere (105°C), pH-ul scade la 8,0. Este important faptul că presiunea parțială a hidrogenului sulfurat la 105°C este de cîteva ori mai mare decît la 20°C ; astfel soluțiile pot fi ușor regenerate prin suflare cu abur. Prezența bioxidului de carbon în soluție mărește presiunea parțială de H_2S.

Parametrii metodei au fost stabiliți într-o stație experimentală. La spălarea gazelor în această instalație au fost folosite soluții cu 3—4 g H_2S/l reziduu. Aceste soluții au fost obținute la suflarea unei soluții epuizate cu circa 150 kg abur/m³. O desulfurare mai completă nu este rentabilă, din cauza creșterii bruște a consumului de abur.

Hidrogenul sulfurat rezultat conține 15—25% CO_2 și cantități mici de hidrocarburi și poate fi prelucrat, după caz, la obținerea sulfului, acidului sulfuric și a compușilor de sulf. 06—1—026

OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA BORANATULUI DE SODIU

Boranatul de sodiu (borhidrura de sodiu) a fost obținut, printr-o metodă nouă, din sodiu metalic, hidrogen, borax anhidru și nisip de cuarț. Procedeul descris are loc conform reacției :

$$Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \longrightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3.$$

Întîi se obține, prin topire, din borax și cuarț, un borosilicat, care apoi se topește împreună cu sodiu metalic, la 450—500°C, în atmosferă de hidrogen, la presiunea de 3 at. Din amestecul de silicat-boranat care rezultă, boranatul de sodiu se obține prin extracție sub presiune cu amoniac lichid. În loc de borax pot fi folosiți și boranții metalelor alcalino-pămîntoase, de exemplu metaborat de calciu :

$$Ca(BO_2)_2 + 8Na + 4H_2 + 3SiO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2NaBH_4 + CaO + 3Na_2SiO_3.$$

sau minereuri de bor, de exemplu ulexit calcinat :

$$NaCaB_5O_9 + 20Na + 10H_2 + 8SiO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5NaBH_4 + 8Na_2SiO_3 + CaO,$$

În mod analog se poate obține boranatul de sodiu din metaborat de sodiu, hidrogen și aluminiu sau siliciu :

$$3NaBO_2 + 4Al + 6H_2O \longrightarrow 3NaBH_4 + 2Al_2O_3,$$

sau

$$Na_3BO_3 + Si + 2H_2 \longrightarrow NaBH_4 + Na_2SiO_3.$$

Boranatul de sodiu are numeroase utilizări. Cele mai importante sînt :

— obținerea hidrogenului (1 kg $NaBH_4$ dă la acidulare 2 400 l H_2) ;
— obținerea boranaților altor metale ;
— prepararea boranelor ;
— prepararea borazanelor și a *N*-amino-borazanelor ;
— sinteza esterilor acizilor alchilborici ;
— obținerea compușilor trialchilborici din olefine, în prezența trifluorurii de bor etc. 06—1—027

FLUORURAREA OXIZILOR ȘI SULFURILOR CU AJUTORUL TETRAFLUORURII DE SULF

Fluorurile greu accesibile — de exemplu JF_5, SeF_4, GeF_4, MoF_6, WF_6, UF_6 — au fost obținute prin fluorurarea oxizilor respectivi, cu randamente bune, cu ajutorul SF_4, conform reacției :

$$J_2O_5 + 5SF_4 \xrightarrow{60-150°C} 2JF_5 + 5SOF_2.$$

SnF_4 și MoF_4 au fost obținute din sulfurile corespunzătoare :

$$MeS_2 + SF_4 \xrightarrow{300-350°C} MeF_4 + 3S \quad (Me = Mo,Sn).$$

Reacția de fluorurare a oxizilor și a sulfurilor are loc la presiune atmosferică sau la presiune ridicată. 06—1—028

UN NOU COMPUS INTERMETALIC MAGNETIC

Compusul intermetalic format din mangan și stibiu, cu adaosuri diverse de crom, devine puternic magnetic dacă este încălzit la temperatura de tranziție. Temperatura de tranziție depinde de cantitatea de crom adăugată și variază între 0°K și 100°C. 06—1—029

PIGMENȚI ANTICOROSIVI

Molibdatul de calciu și molibdatul de zinc ($CaMoO_4$, respectiv $ZnMoO_4$) pot fi folosiți la fabricarea vopselelor anticorosive, prezentînd anumite avantaje față de miniul de plumb.

Molibdații au culoare albă și sînt netoxici, motiv pentru care pot fi utilizați la vopsirea instalațiilor și aparatelor folosite în industria alimentară. 06—1—030

REACȚIA ÎNTRE TETRACLORURA DE ZIRCONIU ȘI PENTACLORURA DE FOSFOR Analiza termică arată că în sistemul $ZrCl_4$—PCl_5, tetraclorura de zirconiu și pentaclorura de fosfor se unesc — moleculă cu moleculă — spre a forma un compus cu p.f. 365°C. Compușii, la punctele azeotropic și eutectic, coincid perfect și sînt practic aceiași cu cei ai compusului termic nestabil $2ZrCl_4$—PCl_5.

Volatilitatea relativă a produșilor reacției este apropiată de 1,14—1,15. 06—1—031

METODĂ DE OBȚINERE A BORULUI Metoda constă în antrenarea clorurii de bor cu heliu și reacționarea acesteia într-un tub de cuarț, la presiune redusă, cu vapori de zinc. Tubul reactor este încălzit la 1 000°C, evaporatorul de zinc și tubulatura sa la 920—930°C, iar condensatorul la 500°C.

Această metodă a fost elaborată de un grup de cercetători sovietici, pe baza unei analize termodinamice a reducerii clorurii de bor cu zinc în stare de vapori. 06—1—032

OBȚINEREA SULFATULUI DE AMONIU FĂRĂ ACID SULFURIC Conform acestui procedeu, la obținerea sulfatului de amoniu se întrebuințează bioxid de sulf, care se introduce, după purificare, într-o bază organică (xilidină, baze piridinice, metil-anilină, chinolină) sau într-un amestec de baze. Se formează sulfitul acid al bazei, care se transformă, prin oxidare cu aer, în sulfatul bazei respective. Cu ajutorul amoniacului gazos, sulfatul bazei organice se descompune în baza liberă și sulfat de amoniu ; acesta este separat prin decantare și centrifugare. Baza organică pusă în libertate este recirculată, după purificare. Oxidarea sulfitului acid al bazei organice are loc la 30 și 60°C, iar descompunerea sulfatului rezultat la 100°C.

La oxidare nu rezultă nici tiosulfat, nici sulfamat, și sulfatul de amoniu nu conține ca impurități decît urme de baze organice, care nu au nici un efect nociv la folosirea sulfatului ca îngrășămînt.

Bioxidul de sulf folosit provenit de la prăjirea minereurilor poate fi diluat în procente mici (2—4% SO_2). Un mare avantaj al procedeului descris constă în faptul că nu este nevoie de oxidarea bioxidului de sulf pînă la acid sulfuric, ceea ce aduce economii importante.

A intrat în funcțiune o instalație pilot care lucrează conform acestui procedeu și se proiectează construirea unei fabrici cu capacități de 50 000 t/an $(NH_4)_2SO_4$. 06—1—033

Chimie organică

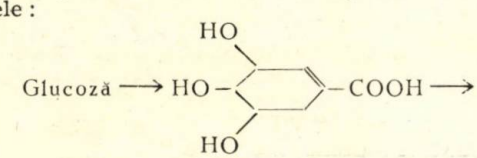
OBȚINEREA HIDROCARBURILOR FLUORURATE MIXTE Cu ajutorul tetrafluorurii de sulf, SF_4, hidrocarburile clorurate sau bromurate, de exemplu CCl_4 sau CBr_4, se transformă în amestecuri fluoro-clorurate, respectiv fluoro-bromurate.

Clorura de cianuril și pirimidinele clorurate se transformă cu SF_4 în fluorură de cianuril, respectiv în pirimidine fluorurate. 06—2—016

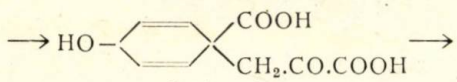
NOI DETERGENȚI Prin condensarea acizilor grași cu β-lactame se obțin detergenți de calitate superioară. Condensarea are loc la presiune normală și temperaturi variind între 50 și 200°C. Proprietățile acestor detergenți sînt asemănătoare celor ale produselor de condensare ale acizilor grași cu sarcozina și polipeptidele. Acest tip de detergenți prezintă o mare stabilitate în apele dure. 06—2—017

FORMAREA LIGNINEI ÎN NATURĂ După injectarea unei soluții de *D*-glucoză marcată cu carbon radioactiv într-un arbore viu de molid, s-a putut izola din lemnul acestuia lignina radioactivă. Prin degradarea ligninei s-a obținut vanilina, de asemenea radioactivă. Acest fapt dovedește că plantele sintetizează atît celuloza, cît și lignina din glucoză.

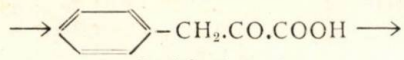
Fazele probabile ale sintezei ligninei sînt următoarele :



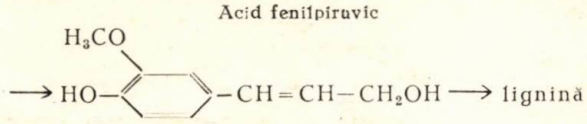
Acid shikimic



Acid prefenic



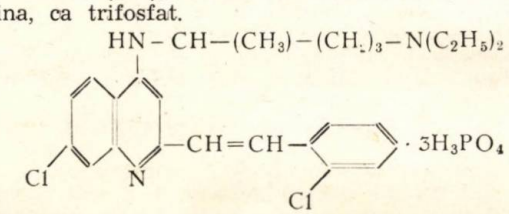
Acid fenilpiruvic



Alcool coniferilic

06—2—018

AMINOCHINOL Sub această denumire a apărut recent un nou preparat, care din punct de vedere chimic este 2-(2′-clorstiril)-4-(δ-dietilamino-*x*-metil-butil)-7-clorchinolina, ca trifosfat.



Produsul este o pulbere amorfă, gălbuie, cu gust amărui, solubilă în apă și alcool, cu punct de topire 196—198°C. (desc.).

Preparatul se utilizează cu succes la tratamentul lambliozei la copii și adulți. 06—2—019

LACURI ȘI VOPSELE PE BAZĂ DE RĂȘINI EPOXI Lacurile și vopselele fabricate pe bază de rășini epoxi esterificate cu acizi grași prezintă calități superioare celor fabricate pe bază de rășini gliceroftalice.

Duritatea, aderența și rezistența chimică (la ape și alcalii) a filmelor pe bază de rășini epoxi sînt net superioare celor obținute din rășini gliceroftalice. 06—2—020

Chimie analitică

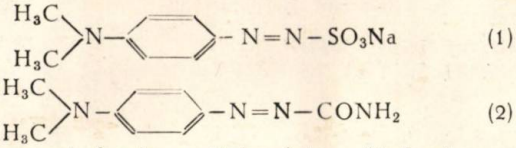
DETERMINAREA STANIULUI ÎN ALIAJE Staniul din aliajele de plumb, zinc, cupru, fier sau zirconiu poate fi determinat prin dizolvarea aliajului cu ajutorul acidului clorhidric sau sulfuric și prin extracția soluției cu tris-(2-etilhexil)-fosfin-oxid (TEHPO) dizolvat în ciclohexan. Se formează complexul $SnCl_4 \cdot 2TEHPO$. Deoarece unele metale ca Sb, Ga, Fe și Mo intră concomitent în faza organică, acestea trebuie eliminate din dizolvant prin agitare cu acizi anorganici diluați. În extractul organic, staniul se determină fotometric, după diluare cu alcool etilic,

sub formă de complex cu violet de pirocatechină. Determinarea fotometrică poate fi efectuată într-o soluție apoasă, tamponată cu ftalat acid de potasiu, la $pH = 2,5$. 06—3—006

DETERMINAREA BISMUTULUI Determinarea bismutului sub formă de fosfat este dificilă din cauza precipitatului voluminos de fosfat de bismut, care este greu de filtrat și de spălat. Prin folosirea acidului metafosforic, dizolvat în acid azotic, se obține un precipitat cristalin dens și ușor filtrabil. Se obțin rezultate foarte exacte la cantități de 1—250 mg bismut. În cazul aliajelor de plumb-bismut precipitarea trebuie efectuată de două ori, pentru eliminarea impurităților incluse în primul precipitat. 06—3—007

Agrochimie

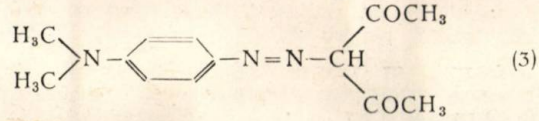
OBȚINEREA UNOR NOI FUNGICIDE Au fost sintetizați compuși azoici foarte eficace contra ciupercilor din speciile *Phytomicete și Phitophorae*, care trăiesc în sol, respectiv pe frunzele plantelor. Compusul *p*-dimetilamino-fenil-diazosulfonat de sodiu (1) poate fi folosit și la tratamentul solului, iar dimetilamino-fenilazocarbonamida (2) și compușii similari sînt foarte eficace contra fitoforelor.



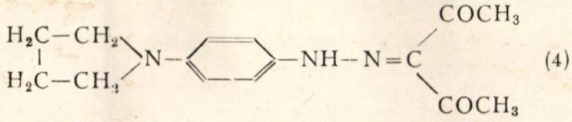
(1)

(2)

Alți compuși foarte activi contra fitoforelor se obțin dacă grupa carbamidică în compusul (2) se înlocuiește cu radicalul acetilacetonei (3). Compusul (4) cu un radical de pirolidil este mai puțin activ decît compusul (3); el este însă aproape netoxic:



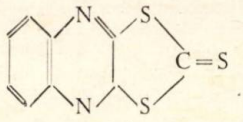
(3)



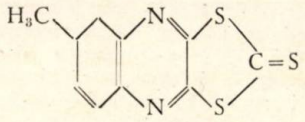
(4)

Fungicidele de mai sus pot fi ușor sintetizate. 06—6—012

O NOUĂ CLASĂ DE INSECTOFUNGICIDE A fost descoperită o nouă clasă de insectofungicide foarte active, pe bază de chinoxaline disubstituite în pozițiile 2,3. Cei mai activi dintre cei 320 compuși sintetizați și încercați au fost derivații acidului carbonic al 2,3-dimercapto-chinoxalinei, și anume 2,3-tritiocarbonatul de chinoxalină (1), denumit Eradex, și 2,3-ditiocarbonatul al 6-metil-chinoxalinei (2).



(1)



(2)

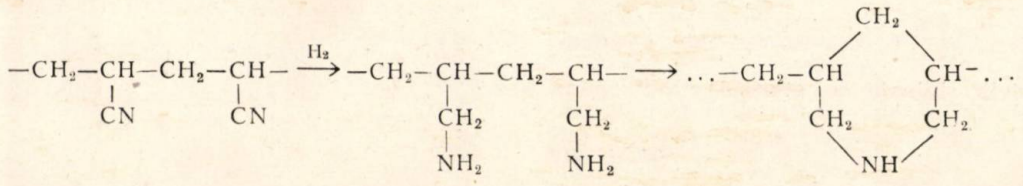
Acești compuși sînt netoxici pentru mamifere și pentru insecte utile și foarte eficace ca acaricide pentru tetranichide, ca de exemplu P. *pilorus*, *T. pacificus*, *M. citri*, precum și *Brevipalpus spec.*; compușii sînt eficace și ca fungicide. 06—6—013

Macromolecule

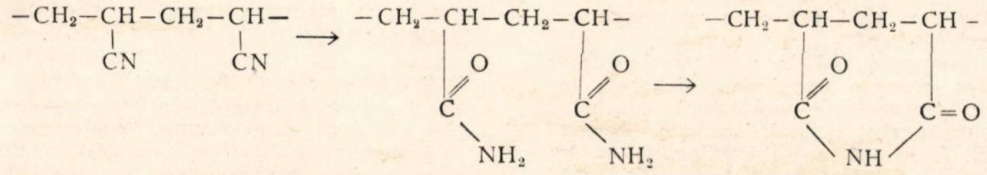
TRANSFORMĂRI POLIMERANALOGE ALE NITRILULUI POLIACRILIC Transformările chimice ale polimerilor în care aceștia își păstrează structura stau la baza a numeroase produse care prezintă interes pentru industrie. Se pot cita astfel: esterificarea celulozei, saponificarea acetatului de polivinil, clorurarea clorurii de polivinil, acetalizarea alcoolului polivinilic etc.

Studiind unele reacții ale nitrilului poliacrilic, în special reducerea sa cu hidrogen și saponificarea pînă la stadiul de amidă, s-a constatat că polimerii substituiți în pozițiile 1,3 nu reacționează în mod analog cu monomerii decît în prima fază; în faza a doua ei pot da naștere la reacții de ciclizare internă.

Dacă prin hidrogenarea nitrilului poliacrilic ar rezulta poliacrilamina, procentul de azot aminic ar trebui să fie de 24,56%. În realitate, valorile variază între 0,65—1,1%. Conținutul total de azot scade de la 26,4% la 15,08—18,75%. Aceasta se datorește ciclizării interne, cu formare de lanțuri polipiperidinice redate în schema de mai jos:



Prin saponificare cu acid sulfuric 95% la rece, tot datorită ciclizării interne, se constată apariția de funcțiuni imidice:



06—4—016

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA FIBRELOR POLIPROPILENICE Prin polimerizarea propilenei în prezență de catalizator stereospecific pe bază de triclorură de titan și alchil-aluminiu a fost obținut un polimer izotactic cu greutate moleculară > 20 000 și punct de topire cuprins între 174—175°C (determinat prin metoda dispariției birefringenței, urmărită la microscopul cristalografic). Polimerul rezultat este extras cu 2-etil-hexan la 100—150°C, cu octan normal la 120°C sau tricloretilenă la 70—100°C, pînă cînd se ajunge la temperatura de topire de 174—175°C. Fibrele obținute din acest polimer pot fi călcate la temperaturi pînă la 140°C și pot fi curățate cu tricloretilenă. 06—4—017

METODE NOI PENTRU SINTEZA NITRILULUI ACRILIC În afară de sintezele clasice ale nitrilului acrilic, prin reacția acidului cianhidric cu acetetilenă sau cu oxid de etilenă, au fost puse la punct noi metode industriale, dintre care cele mai principale sînt reacția propilenei cu amoniac și reacția acetaldehidei cu acidul cianhidric.

La sinteza nitrilului acrilic, prin reacția propilenei cu amoniacul, datorită oxidării parțiale a propilenei, se formează intermediar acroleină. Acroleina formează cu amoniacul un complex amoniacal care, prin deshidrogenare și deshidratare, dă nitrilacril. Ca produs secundar se formează, în cantități reduse, nitrilul acetic.

În reacția acidului cianhidric cu acetaldehida se formează ca produs intermediar nitrilul lactic. Avantajul metodei constă în faptul că acetaldehida se obține cu randamente ridicate prin oxidarea parțială a etilenei, care are un preț mai scăzut decît acetilena. 06—4—018

FOLOSIREA COMBINAȚIILOR MAGNEZIULUI MONOVALENT DREPT CATALIZATORI DE POLIMERIZARE Compușii magneziului monovalent, ca de exemplu MgBr, pot fi folosiți la polimerizarea hidrocarburilor nesaturate. MgBr poate fi obținută prin piroliza bromurii de fenilmagneziu.

Polimerizarea olefinelor are loc cu o suspensie de MgBr într-un dizolvant organic inert, în absența aerului, la temperatura camerei. După terminarea reacției, dizolvantul se elimină prin distilare și catalizatorul se distruge cu ajutorul acidului clorhidric diluat. Reacția de polimerizare poate fi accelerată și greutatea moleculară a polimerizatelor poate fi mărită prin adaosuri de compuși ai elementelor din subgrupele IV, V sau VI ale sistemului periodic. Eficacitatea catalizatorilor crește și mai mult prin adaosuri mici de cetone, ca de exemplu benzofenona.

Din etilenă au fost obținute polimerizate cu greutatea moleculară 80 000—500 000 și densitatea 0,95—0,98.

Polimerizatele obținute cu ajutorul monobromurii de magneziu sînt similare celor obținute prin procedeul Ziegler, însă manipularea catalizatorilor este mai simplă. 06—4—019

O NOUĂ METODĂ DE OBȚINERE A FIBRELOR POLIAMIDICE Prin trimerizarea butadienei în soluție benzenică se formează ciclododeca -1,5,9-triena, care prin oxidare cu acid peracetic se transformă în epoxi-ciclododeca-dienă.

Prin hidrogenare catalitică la presiune înaltă se obține din acest compus epoxi-ciclododecanul, iar din acesta, prin transpoziție moleculară, catalizată de iodură de magneziu, ciclo-dodecanona. Această cetonă aliciclică formează cu hidroxilamina oxima respectivă, care dă, printr-o nouă transpoziție moleculară, cu ajutorul oleumului, dodecano-lactamă.

Dodecano-lactama poate fi policondensată la 250°C, formîndu-se rășini poliamidice, cu proprietăți comparabile cu perlonul și cu rilsanul. 06—4—020

FOLOSIREA RĂȘINILOR FENOL-FORMALDEHIDICE CA AGENȚI DE VULCANIZARE Butil-cauciucul poate fi vulcanizat cu ajutorul rășinilor alchilfenolice. Vulcanizatele obținute sînt extrem de rezistente la îmbătrînire, însă procesul de vulcanizare este foarte lent și condițiile de vulcanizare sînt foarte severe. Reacția de vulcanizare poate fi accelerată cu ajutorul clorurii stanoase, sau cu $FeCl_3$ etc., însă acești compuși sînt corosivi.

O activare foarte ridicată a vulcanizării cu alchil fenoli are loc în prezența unui amestec dintr-un elastomer halogenat (hipalon) și oxid de zinc, care a fost supus unui tratament termic înaintea adăugării rășinii. 06—4—021

UN NOU FLUOROPLAST Polimerul obținut din fluorura de viniliden, denumit Kynar $(-CH_2-CF_2)_x$, este termoplastic, conține 59% fluor și are structura cristalină. El rezistă la compuși chimici corosivi, este ignifug și stabil la intemperii și la raze ultraviolete și are rezistență mecanică bună.

Kynarul poate fi extrus sau turnat cu ajutorul aparatelor uzuale în industria materialelor plastice și poate servi la confecționarea diverselor piese, ca de exemplu: tuburi, pompe, căptușeli, ambalaje pentru substanțe corosive etc. 06—4—022

POLIFOSFOAMIDE PORNIND DE LA DIAMIDE FOSFONICE Prin încălzirea diamidelor fenil-fosfonice la o temperatură mai ridicată decît punctul lor de fierbere se obțin produse de condensare. Proprietățile fizice ale acestor compuși variază după timpul de fierbere a diamidelor fenilfosfonice. Se obțin, de asemenea, polifosfoamide prin condensarea de diamide fenil-fosfonice sau de diclorură fenilfosfonică cu uree sau tiouree.

Acest tip de polimeri se folosesc ca stabilizatori de lumină pentru CPV. 06—4—023

SINTEZA ȘI POLIMERIZAREA VINIL-3-DIFENIL-2,5-FURANULUI Institutul de compuși macromoleculari al Academiei de Științe a U.R.S.S. a realizat prima sinteză a vinil-3-difenil-2,5-furanului plecînd de la difenil-2,5-furan.

Studiul capacității de polimerizare a derivaților vinilici ai furanului a arătat că acumularea grupelor fenil în molecula monomerului mărește considerabil viteza de polimerizare, care este mai mare pentru vinil-2-dibenzofuran decît pentru vinil-2-difenil-2,5-furan. Introducerea grupării fenil în poziția 2,5 a moleculei vinilfuranice provoacă o puternică împiedicare sterică, care se opune rotației libere a legăturilor C-C, mărește rigiditatea polimerului și urcă punctul său de îmbătrînire. În ce privește poli-(vinil-3-difenil-2,5-furanul), punctul lui de îmbătrînire este la 170—180°C. 06—4—024

Biochimie și medicamente

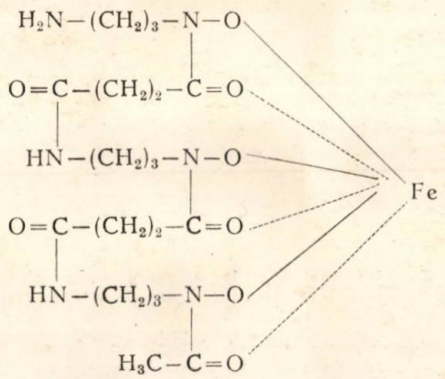
UN NOU MEDICAMENT ANTIDIABETIC S-a observat că *N*-(3-aminobenzolsulfonil)-*N'*-*n*-butil-ureea poate fi folosită per oral în cazuri de diabet, fără a avea vreun efect antibacterial, cum au produsele similare avînd ca bază compușii 4-aminobenzolsulfonilului. O acțiune antibacterială constituie un dezavantaj, deoarece la o administrare prelungită a medicamentului poate cauza efecte secundare. 06—5—010

FOLOSIREA VITAMINEI B_1 CA INSECTOFUG Prin administrarea unor cantităţi zilnice de 200 mg vitamină B_1 (Tiamină), omul devine complet imun la înţepăturile ţînţarilor. Astfel vitamina B_1 poate servi ca agent profilactic contra înţepăturilor ţînţarilor care răspîndesc malaria. Se menţionează că pînă în prezent nu s-a observat nici un caz de intoxicare sau efect nociv ca rezultat al tratamentului cu vitamină B_1. 06—5—011

O NOUĂ PENICILINĂ SINTETICĂ Recent a fost sintetizată şi pusă în circulaţie o nouă penicilină „nenaturală" care reprezintă, din punct de vedere chimic, α-fenoxi-etil-penicilină. Acest compus a fost obţinut din acid 6-amino-penicilinic cu ajutorul clorurii acidului α-fenoxi-propionic, după o metodă recent elaborată. Rezultă un amestec al celor doi stereoizomeri. Separarea lor nu este indicată, cei doi compuşi fiind sinergetici.

α-fenoxi-etil-penicilina este un compus cristalin, incolor, uşor solubil în apă, care rezistă la acizi şi este stabil la aer şi la lumină. Stafilococii rezistenţi la penicilinele obişnuite sînt distruşi de α-fenoxi-etil-penicilină. 06—5—012

FERIMICINA ŞI FERIOXIAMINA Din culturile unor specii de streptomicete au fost izolaţi noi compuşi antibiotici ai grupei sideromicinei, denumiţi ferimicina A_1 şi A_2, precum şi stimulatorii de creştere ferioxiamina A-F, din grupa sideraminelor. Ferimicinele au greutatea moleculară ~ 1 100, iar ferioxiaminele ~ 860. Constituţia chimică a ferioxiaminei B este :

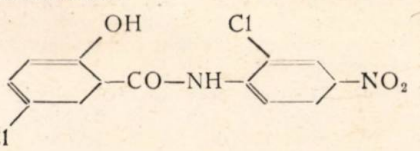


Se pare că ferimicina A_1 are o structură similară. Fierul poate fi eliminat din moleculă prin acizi sau alcalii. Complexul de cupru similar este complet lipsit de eficacitate.

Compuşii menţionaţi pot fi obţinuţi cu ajutorul absorbţiei cu schimbători de ioni şi prin diverse operaţii de eluare, precipitare, cromatografie, electroforeză, repartiţie în contracurent etc.

Ferimicinele sînt aproximativ de 50 de ori mai active decît penicilina şi nu au nici un efect citostatic. 06—5—013

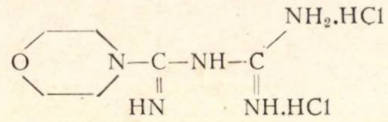
UN NOU COMPUS ANTIHELMINTIC Teniazele pot fi combătute cu noul compus antihelmintic *N*-(2′-clor-4′-nitrofenil) -5-clor-salicilamida :



denumit Yomesan.

Acest produs se prezintă sub formă cristalină, de culoare galbenă, fără miros sau gust, şi nu are nici un efect toxic asupra organismului uman. 06—5—014

UN NOU AGENT ANTIVIROTIC Noul compus *N′,N′*anhidro-bis-(β-hidroxietil)-biguanidina :



denumit Virugon, este un agent antivirotic eficace în combaterea diverselor forme ale influenţei şi a herpesului zoster. El este eficace atît profilactic, cît şi curativ.

Virugonul se prezintă sub formă de masă cristalină incoloră, fără miros, cu p.t. 211—212°C. 06—5—015

Probleme diverse

TIMBRE POŞTALE FLUORESCENTE Prin adăugarea unor substanţe fluorescente la hîrtia de tipar au fost obţinute timbre poştale fluorescente la iradiere cu lampa ultravioletă. Lumina fluorescentă acţionează asupra unei instalaţii de comandă electronică, care face posibilă sortarea plicurilor, astfel încît să fie realizată stampilarea automată a timbrelor. Substanţa fluorescentă, care este invizibilă la lumina zilei, poate fi aplicată pe plicuri şi cărţi poştale sub forma anumitor semne care servesc apoi la acţionarea celulelor fotoelectrice din automatele de sortare. 06—7—004

UN NOU BEC INCANDESCENT A fost brevetat un nou principiu pentru obţinerea becurilor incandescente. Becul este umplut cu hidrogen, ale cărui molecule — încălzite cu ajutorul unui filament de wolfram incandescent — se disociază în atomi. Atomii de hidrogen formaţi se recombină în molecule, emiţînd lumină pe suprafaţa interioară a becurilor, care este acoperită cu un material fluorescent. Conform rezultatelor obţinute, un watt livrează 60—70 lumeni, ceea ce înseamnă o eficacitate de cinci ori mai mare decît la becurile electrice obişnuite. 06—7—005

EXTINCTOARE DE INCENDIU DE TIP NOU Au fost elaborate două produse noi cu acţiune extinctivă cu bromotrifluormetan şi dibromdifluormetan (sub numele de „Isceon").

Aceste produse sînt eficace în special pentru stingerea incendiilor provocate de hidrocarburile lichide.

Prin vaporizarea produselor extinctoare lichide se provoacă ruperea reacţiilor în lanţ, care favorizează propagarea fenomenelor de combustie a hidrocarburilor. Aşadar, acţiunea acestor noi extinctoare este cu totul diferită de cea a materialelor spumante folosite curent la stingerea incendiilor.

Noile produse extinctoare au o toxicitate redusă, sînt stabile la temperaturi înalte, nu au acţiune corosivă asupra recipientelor metalice în care sînt ambalate şi efectul lor este rapid. 06—7—006

I. Peteu, N. Dumitriu: **Tehnologia sodei şi produselor sodice.** *Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1960.*

În Editura didactică şi pedagogică a apărut un cuprinzător manual pentru şcolile tehnice de maiştri, elaborat de ing. I. Peteu şi ing. N. Dumitriu. Manualul răspunde nu numai unor necesităţi didactice, ci constituie şi un preţios îndreptar pentru tehnicienii care lucrează în acest domeniu.

În cele 394 pagini, cartea cuprinde un bogat material documentar, cu multe date practice, sistematizat în trei părţi şi 22 capitole.

Prima parte este destinată tehnologiei sodei calcinate. După ce trece în revistă cele trei procedee clasice — Leblanc, Belopolski şi amoniacal — primul capitol descrie pe larg fabricarea sodei amoniacale. N-ar fi fost lipsit de interes un scurt istoric al luptei dintre procedeul Leblanc şi procedeul amoniacal, împrejurările istorice care au determinat această fabricaţie, consecinţele dezvoltării industriei de sodă pentru alte industrii (acid sulfuric, acid clorhidric etc.), importanţa lui economică şi tehnică marcînd începuturile industriei chimice greu şi sfîrşitul tragic al lui Leblanc.

Următoarele nouă capitole descriu pe larg tehnologia fiecărei faze: obţinerea CaO şi CO_2 din calcar, obţinerea laptelui de var, epurarea CO_2, purificarea saramurii, absorbţia NH_3 în saramură, carbonatarea saramurii amoniacale, filtrarea bicarbonatului brut, calcinarea şi în final distilarea NH_3.

Fiecare capitol începe printr-o prezentare teoretică, redactată clar; sînt descrise amănunţit desfăşurarea procesului şi aparatura fazei respective; tabele sistematic întocmite cuprind deranjamentele care pot interveni şi remedierea lor, punctele de control şi modul de analiză, precum şi caracteristicile produselor intermediare şi finite. Astfel de tabele de defecţiuni şi remedieri sînt date, de pildă, pentru funcţionarea instalaţiei de carbonatare (tabela 13, p. 130—137) şi pentru faza de filtrare a bicarbonatului (tabela 16, p. 152—157). Sînt tabele pentru controlul fabricaţiei la absorbţie (tabela 7, p. 77—78) şi la faza de carbonatare (tabela 14, p. 138—141), la instalaţia de filtrare (tabela 17), la calcinare (tabela 20, p. 176—180) şi distilare (tabela 25, p. 211—215). Sînt menţionate obiectul controlului (aparatul şi produsul controlat), caracteristicile care trebuie determinate, norma conform regimului tehnologic, frecvenţa controlului, cine face controlul, metoda de determinare şi locul de luare a probei. Alte tabele se referă la condiţiile de lucru ale instalaţiei de carbonatare (tabela 12, p. 126—127) şi ale instalaţiei de filtrare (tabela 16, p. 151) indicînd toţi parametrii de urmărit.

Ultimele trei capitole se ocupă de automatizare, bilanţul de materiale şi bilanţul termic şi protecţia muncii.

Partea a doua a lucrării este consacrată fabricării sodei calcinate, prezentînd în patru capitole procesul tehnologic pe fazele de caustificare, evaporare şi prelucrare finală a lesiilor de sodă caustică. Aparatura este descrisă detaliat, după prezentarea unei scheme de fabricaţie generală (fig. 99) cu 79 poziţii.

Recomandările în legătură cu protecţia muncii sînt făcute pe larg, pe fiecare fază de fabricaţie, atît la fabricarea sodei calcinate (p. 281—288), cît şi la soda caustică (p. 345—348).

Ultima parte, rezervată produselor sodice, descrie pe larg — în cinci capitole — fabricarea silicatului de sodiu solid şi lichid, fabricarea bicarbonatului de sodiu alimentar şi farmaceutic, fabricarea carbonatului de sodiu cristalizat şi obţinerea silicagelului, a sodiului şi a calciului.

Manualul se referă la condiţii concrete din practică, indicînd variantele constructive diferite ale utilajelor de la Ocna Mureşului şi Govora, precum şi diferenţele de tehnologie. Bilanţul de materiale, cu exemplificări numerice pe fiecare fază şi aparat (p. 240—260), şi bilanţurile termice pe fiecare fază de aparatură (cuptoare var, AB, LCL, CB, SBCL, RGT, LSHT, RHSB, DS, DT, RGRH, p. 260—277) şi pe faze tehnologice (precipitare, calcinare etc.) permit asimilarea tehnologiei descrise în text, cu date concrete, verificabile în practica de zi cu zi.

Numeroase figuri (148 în total) ilustrează manualul, prezentînd în schiţe clare principalele aparate iar în scheme de ansamblu şi diagrame de funcţionare, tehnologia fiecărei fabricaţii.

Sînt remarcabile în deosebi planşele reprezentînd schema procesului tehnologic de fabricare a sodei calcinate la Ocna Mureşului (fig. 3, 105 poziţii) şi la Govora (fig. 4, 160 poziţii).

Pentru determinarea consumurilor specifice de materii prime şi utilităţi, cititorul este ajutat de reprezentările grafice ale bilanţului de CO_2 (fig. 91, p. 279) şi de amoniac (fig. 92, p. 280) pentru o tonă Na_2CO_3, cu indicarea repartiţiei pierderilor.

Cele 38 tabele care însoţesc şi explică textul sînt adevărate îndreptare practice rezumative, utile tehnicianului din producţie şi deosebit de preţioase şcolarizării cadrelor de deservire.

Pînă la apariţia unei cărţi de nivel superior, care să prezinte sub aspect monografic complet această importantă ramură a industriei chimice de bază, manualul de tehnologia sodei şi produselor sodice poate fi folosit şi de studenţii facultăţilor de chimie din universităţi şi politehnici, datorită competenţei cu care a fost elaborat, nivelului la care a fost redactat şi amplului material documentar de care s-au servit autorii.

Editurii didactice şi pedagogice i se cuvin toate laudele pentru ţinuta grafică a acestui manual, care marchează un început meritoriu în domeniul editării manualelor de specialitate pentru învăţămîntul tehnic.

D. Todericiu: **De la alchimie la chimia modernă.** *Colecţia Societăţii pentru răspîndirea ştiinţei şi culturii.*

Lucrarea este o scurtă istorie a dezvoltării chimiei ca ştiinţă; ea începe prezentînd timpurile străvechi ale descoperirii focului — descoperire socotită ca unul dintre punctele de plecare ale chimiei. În acest sens, autorul citează părerile lui Fr. Engels, expuse în Anti-Dühring. Apariţia metalurgiei ca îndeletnicire a omului, în cel de-al IV-lea mileniu înaintea erei noastre, este menţionată ca un pas principal pe care-l face chimia. Un capitol, intitulat *„Goana după aur"*, este rezervat alchimiei evului mediu.

În capitolul *„De la chimistul sceptic la bazele chimiei"* autorul face istoricul fundamentării legilor chimiei. Sînt descrise contribuţiile valoroase ale savanţilor Boyle, Lomonosov şi Lavoisier; urmează epoca în care Proust emite legea proporţiilor fixe, Dalton fundamentează teoria atomistă, Gay-Lussac formulează cunoscuta lege a gazelor, iar Avogadro ajunge la concluzia că „în două volume egale de gaze diferite trebuie să se găsească acelaşi număr de particule".

Secolul al XIX-lea este secolul electrochimiei şi al sintezei, secolul în care predomină în chimie Davy şi Faraday, Wöhler şi Butlerov.

În capitolul *„Saltul cel mare"* este prezentată uriaşa contribuţie adusă la dezvoltarea chimiei de către Mendeleev, care a formulat legea periodicităţii.

Descoperirile care au fundamentat radiochimia şi au făcut posibilă folosirea energiei atomice sînt prezentate în capitolul *„Cu istoria în lumea atomului“*.

Autorul consacră unul dintre capitolele volumului — intitulat *„Dezvoltarea chimiei în ţara noastră“*— operei şcolii chimice romîneşti. În încheierea lucrării sale, D. Todericiu se ocupă de perspectivele chimiei. Cartea, scrisă la nivel mediu, constituie o trecere în revistă a milenarei istorii a chimiei.

E. Beral, M. Zapan: **Chimie organică**, *Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.*

De curînd a apărut ediţia a doua a cărţii „Chimie organică“ cu o serie de completări binevenite faţă de prima ediţie, de acum cinci ani.

Noua ediţie, revizuită şi adăugită, are în primul rînd avantajul unei expuneri mai clare, am spune mai bine cristalizate, atît în ceea ce priveşte noţiunile fundamentale de structură, cît şi mecanismele de reacţie. Astfel, în noua ediţie se explică funcţia de undă orbitală, caracterizarea orbitalilor prin numere cuantice şi mecanismul redistribuirii electronilor atomului de carbon în cursul unei reacţii, hibridizarea etc. (p. 27—28), natura dublei legături etilenice (o legătură σ şi o legătură π) şi rolul densităţii electronilor π (p. 51—52), natura triplei legături acetilenice (o legătură σ şi două legături π) (p. 67) — cu refacerea figurilor 7 şi 18 pentru a oglindi intuitiv formarea moleculelor respective (p. 85). De asemenea, se explică structura benzenului în lumina mecanicii cuantice. Exemplele pot continua. De exemplu, la p. 315 se prezintă structurile ciclice ale monozaharidelor în reprezentarea lui Hovarth, cu formule de perspectivă, care dau o imagine mai clară a stereoizomerilor respectivi. Nota de la p. 408 explică deosebirea de comportare dintre benzen şi piridină cu densităţi de electroni diferite etc.

Sînt, de asemenea, binevenite notele subliniind o serie de realizări remarcabile ale industriei chimice din R.P.R. în anii puterii populare: acetilena din gaz metan (p. 71), cauciucul sintetic, în curs de înfăptuire la Borzeşti (p. 81), alcoolul butilic sec. şi MEC (p. 143), vinilin (p. 126), teron (p. 210), rolan (p. 214), celuloza din stuf (p. 339) relon Săvineşti (p. 366) etc.

Pentru o serie de procese tehnologice aplicate în industria chimică din R.P.R. au fost date schemele de fabricaţie care nu erau redate în vechea ediţie: electrocracarea gazului metan la acetilenă (fig. 20), fabricarea clorurii de vinil (fig. 26), a eterului etilic (fig. 28), carbonizarea lemnului cu distilare (fig. 30) etc., iar unele scheme ca obţinerea şi prelucrarea gudroanelor de cărbune (fig. 23) şi distilarea fracţionată a ţiţeiului (fig. 25) au fost refăcute pentru a prezenta, mult mai sugestiv decît în vechea ediţie, procesul tehnologic care are loc.

Noua ediţie cuprinde şi o serie de modificări şi completări deosebit de binevenite la diverse capitole. Astfel, distilarea uscată a cărbunilor a fost redactată din nou (p. 87—89), cu date mai complete, cu atît mai utile cu cît între timp a intrat în funcţiune uzina cocsochimică de la Hunedoara. La acizii ftalici (p. 210) a fost menţionat şi acidul tereftalic, omis la vechea ediţie. Au fost mai bine sistematizaţi acizii dicarboxilici nesaturaţi (p. 216—217); capitolul taninurile a fost redactat din nou (p. 307—309), adoptînd o clasificare mai judicioasă decît în vechea ediţie. La grupa amino-alcoolilor au fost adăugate lecitinele (p. 347) şi efedrina (p. 348), omise în ediţia anterioară. Răşinile poliamidice (p. 364—366) au fost sistematizate, adoptîndu-se clasificarea: policondensarea acizilor dicarboxilici cu diamide, policondensarea lactamelor şi policondensarea acizilor ε-aminocarboxilici, în locul subtitlurilor cu denumiri comerciale (capron, nylon, perlon) din vechea ediţie. A fost lămurit mecanismul de inhibare cu sulfamide (p. 369) şi exemplificat efectul auxocrom al anilinei prin conjugarea electronilor π ai benzenului cu cei neparticipanţi ai azotului (p. 375). Coloranţii hidroxiantrachinonici au fost clasificaţi: de mordanţi (p. 383) şi de cadă (p. 384) în loc de vechea denumire de coloranţi indantrenici, adăugîndu-se şi benzantrona (p. 385).

La coloranţii din clasa trifenil-metanului, au fost diferenţiaţi cei bazici (p. 388) şi acizi (p. 389), renunţîndu-se la vechea denumire de parafucsină (pararozanilina) şi violet cristalizat în loc de cristal-violet, conform nomenclaturii oficializate.

La grupa pirolului, hemina şi clorofila au fost grupate sub denumirea de porfirine (p. 397), menţionîndu-se clar deosebirea dintre clorofilă şi hemină prin inelul carbociclic şi doi atomi de hidrogen în plus la unul dintre ciclurile pirolice (p. 398).

Redactarea a fost refăcută la penicilină (p. 403), la grupa piranului numărul exemplelor la antocianidine a fost mărit (p. 406) şi au fost adăugate catechinele (p. 407), absente în prima ediţie. Clasificarea coloranţilor a fost revizuită (p. 375—377), eliminîndu-se clase arbitrare (coloranţi de dispersie, coloranţi liposolubili etc.).

În locul vechii redactări a grupei azinelor a fost refăcută grupa pirimidinei şi a fost explicat în notă rolul vitaminei B_1 în organism. În capitolul 6 au fost clasificaţi compuşii cu schelet poliizopentanic (titlu care a înlocuit pe cel de terpeni din vechea ediţie) în terpenoide, carotinoide şi steroide, completîndu-se totodată cu camfenul (p. 426), luteina (p. 428), mecanismul de formare a vitaminei A din carotină (p. 429) şi steroidele, lipsă în ediţia veche.

La ultimul capitol al alcaloizilor, au fost adăugate stricnina (p. 434) şi brucina (p. 435), renunţîndu-se la împărţirea arbitrară din vechea ediţie.

Noua ediţie este în cea mai mare parte refăcută. Nu am citat decît o parte din textele refăcute si completate. Considerăm că în noua ediţie ar fi trebuit ca descrierea alcanilor să nu se limiteze pînă la butan, ci să înglobeze şi pentanul, hexanul şi octanul, cu atît mai mult cu cît cicloalcanii corespunzători sînt citaţi mai departe.

Figurile 22 şi 23 din vechea ediţie, cu punctele de topire ale acizilor mono-şi dicarboxilici în funcţie de numărul de atomi de carbon, diagrame care puteau fi reunite într-o singură figură, pentru a ilustra generalitatea cazului, au fost suprimate.

Nitroderivaţii alcanici au căpătat în ultimul timp o importanţă prea mare pentru a se limita menţionarea lor la 2—3 rînduri (p. 259).

Anexa cu demonstraţii de curs şi lucrări de laborator cu descrierea a 85 operaţii şi experienţe, care a ocupat în vechea ediţie 40 pagini, a fost suprimată, intercalîndu-se în text, la locul cuvenit, o mare parte din ele, lucrarea cîştigînd astfel în unitate şi claritate.

Semn al redactării mai îngrijite este inexistenţa eratei.

Semnalăm tot ca o parte pozitivă prezenţa prefeţei sobre, dar lămuritoare, asupra rolului cărţii în completarea cunoştinţelor de bază la un nivel mai ridicat, precum şi a indexului alfabetic detaliat (p. 439—452), care înlesneşte consultarea eficientă a cărţii, suplinind o lipsă resimţită a primei ediţii.

Noua ediţie, mult mai completă şi mai sistematizată, a solicitat o muncă minuţioasă de revizuire şi completare, desigur comparabilă cu eforturile primei redactări. Autorii au reuşit să dea, aproape în acelaşi număr de pagini, un material cantitativ mărit prin concentrare şi sistematizare, la o treaptă calitativ superioară, ceea ce ne face să presupunem că noua ediţie se va bucura de aceeaşi bună primire ca şi prima ediţie.

I. I. Klinov: **Coroziunea aparaturii chimice şi materiale rezistente la coroziune**. *Ediţia a III-a, Moscova, 1960.*

După şase ani de la publicarea celei de a doua ediţii, a apărut recent ediţia a treia a cunoscutei lucrări a profesorului I. I. Klinov, *„Coroziunea aparaturii chimice şi materiale rezistente la coroziune"*.

Lucrarea, mult lărgită în comparaţie cu ediţia anterioară, include o serie de capitole cu totul noi, care reflectă cele mai recente realizări în domeniul luptei împotriva coroziunii, şi prezintă diferite materiale anticorosive, a căror utilizare industrială a început de abia în decursul ultimilor ani.

Cartea este subîmpărţită în 4 părţi. În partea întîia — *„Teoria coroziunii metalelor"* — se expun: bazele teoretice ale coroziunii electrochimice, cinetica proceselor de electrod, pasivizarea metalelor, influenţa particularităţilor constructive ale aparatelor şi instalaţiilor chimice asupra procesului de coroziune, distrugerea metalelor sub efectul acţiunii simultane a coroziunii şi a factorilor mecanici, coroziunea chimică.

Întreaga parte teoretică se bazează pe cele mai noi cercetări în domeniul proceselor de coroziune, inclusiv lucrările recente în acest domeniu ale savanţilor sovietici G. V. Akimov, V. A. Kistiakovski, N. A. Izgarîşev, A. N. Frumkin, N. I. Tomaşov ş.a.

Partea a doua — *„Coroziunea metalelor şi aliajelor"* — tratează fenomenele de coroziune atmosferică în general, coroziunea utilajelor din termo- şi electrocentrale şi apoi, sistematizat după tipul de material, coroziunea diferitelor materiale feroase (oţeluri carbon, aliate şi inoxidabile, fonte inoxidabile, aliaje termostabile), metale neferoase (cupru, nichel, cobalt, plumb, aluminiu, magneziu, zinc, cadmiu, staniu, metale preţioase), precum şi coroziunea unor metale şi aliaje anticorosive noi (titan, molibden, tantal, niobiu, zirconiu şi aliajele lor). Acestea din urmă prezintă un deosebit interes pentru tehnica modernă, fiind materiale de construcţie noi în industria chimică, care îşi găsesc domenii de aplicare din ce în ce mai largi în construcţia de aparatură şi utilaj chimic, în reactoarele nucleare, în aparatele solicitate la temperaturi ridicate în medii chimice foarte active etc. Pentru prima dată, în cartea lui I. I. Klinov găsim sistematizate cele mai noi date din punct de vedere al caracteristicilor anticorozive asupra unei serii de noi metale rare.

Partea a treia — *„Protecţia metalelor împotriva coroziunii"* — cuprinde capitolele despre acoperirile de protecţie: acoperiri galvanice (prin metalizare, difuziune şi placare) oxidice, fosfatice, nichelare chimică, protecţia electrochimică (mecanismul şi aplicarea protecţiei catodice), inhibitorii de coroziune, metodica încercărilor.

Partea a patra — *„Materiale nemetalice"* — prezintă materialele anticorosive folosite în industria chimică. Sînt descrise diferite materiale obţinute prin topirea rocilor naturale, materialele ceramice şi refractare, materiale pe bază de silicaţi (cimenturi şi betoane) precum şi materiale sintetice pe bază de produşi macromoleculari. Se arată posibilităţile de folosire în industria chimică a materialelor plastice de condensare (răşini fenolformaldehidice, epoxidice, silico-organice), de polimerizare (clorura de polivinil, polietilena, produşi de fluorurare a etilenei, polipropilena) etc. Capitole speciale sînt consacrate materialelor anticorozive pe bază de cauciuc precum şi celor pe bază de grafit şi cărbune.

Cartea este bogat ilustrată cu diferite exemple de piese, utilaje etc. protejate cu ajutorul diferitelor materiale anticorosive. Fiecare capitol cuprinde date bibliografice pînă în anul 1960 inclusiv.

În ansamblu, cartea prof. I. I. Klinov constituie o lucrare deosebit de valoroasă pentru lucrătorii din toate domeniile industriei chimice.

R. Přibil: **Complexonii în chimia analitică, traducere din limba cehă**, *Bucureşti, Editura tehnică, 1961.*

După *„Cromatografia pe hîrtie"*, în seria lucrărilor din domeniul chimiei analitice Editura tehnică pune la îndemîna celor interesaţi traducerea în limba romînă a valoroasei lucrări a chimistului ceh dr. Rudolf Přibil — *„Complexonii în chimia analitică"*. Autorul acestei monografii, unul dintre protagoniştii folosirii complexonilor în chimia analitică, s-a remarcat prin străduinţa depusă în răspîndirea acestei metode prin numeroase conferinţe şi comunicări ţinute în centrele de cercetare din diferite ţări. Lucrarea constituie rezultatul sistematizării acestui material îndreptat spre rezolvarea unora dintre numeroasele sarcini actuale ale chimiei analitice.

Într-un timp relativ scurt, complexonii au ajuns să ocupe în chimia analitică un loc important în grupa substanţelor complexante — folosite pînă în ultimul timp în special ca substanţe de complexare la diferite identificări şi determinări în analiza calitativă, şi numai în cazuri izolate pentru determinări volumetrice. Datorită proprietăţilor speciale ale complexonilor şi complexonaţilor — reactivităţii lor diferite faţă de reactivii organici şi anorganici, deplasării mari a potenţialului de semiundă la reducerea lor polarografică, modificării masive a potenţialului de oxido-reducere a diferitelor sisteme, cum şi proprietăţilor lor electrochimice — au fost posibile determinări gravimetrice, volumetrice şi colorimetrice de înaltă selectivitate; de asemenea, au fost aplicate metode de determinare polarografice şi potenţiometrice complet noi şi metode de electroforeză şi cromatografie pe hîrtie.

Pe baza acestor principii, lucrarea studiază utilizarea şi importanţa complexonilor în metodele analitice.

În prima parte, cartea tratează problemele teoretice ale complexonilor şi complecşilor lor, proprietăţile generale ale acestor substanţe, echilibrele în soluţii complexe de complexoni şi metodele de studiu al acestora. În partea a doua sînt expuse: utilizarea complexonilor în analiza gravimetrică şi volumetrică, în colorimetrie, polarografie, cromatografie, electroforeză şi analiza calitativă. În capitolul *„Chelatometria"* sînt prezentaţi detaliat indicatorii folosiţi şi metodele pentru titrarea cu ajutorul lor a unui mare număr de ioni. Ultimul capitol — *„Aplicaţiile practice ale complexonometriei"* — cuprinde indicaţii asupra aplicaţiilor acestei metode în cele mai variate domenii: determinarea durităţii apei, controlul fabricaţiei în fabricile de zahăr şi în fabricile de hîrtie, analiza pietrei de var, a dolomitelor şi a magnezitelor, analiza sticlei, determinarea calciului şi magneziului în soluri, îngrăşăminte, în lapte şi în serul sanguin; seria de aplicaţii continuă cu diferite analize metalurgice (analiza bronzurilor, a minereurilor de zinc şi de plumb), analiza lacurilor, a băilor galvanice, analiza unor preparate farmaceutice (cu determinarea compuşilor anorganici — bismut, mercur, zinc, calciu, plumb, magneziu etc. — şi a celor organici — amidopirină, hexametilentetramină, hidrazida acidului izonicotinic) şi cîteva analize clinice (determinarea fosforului şi fierului în sînge, determinarea glucozei în sînge şi în lichidul cefalo-rahidian).

Datorită rapidităţii metodelor descrise şi domeniului larg de utilizare a acestora, cartea va fi de un real folos, atît cercetătorilor, cît şi chimiştilor analişti din producţie.

Studii şi cercetări — ştiinţe chimice. *Baza de cercetări ştiinţifice Timişoara, nr. 3—4, 1960.*

În ciclul *„Componenta separatoare în sinteza coloranţilor organici"*, I. Reichel şi colaboratorii comunică notele *„XV. Aspecte preparative tinctoriale şi spectrale în seria azotolică"* şi *„XVI. Despre eficacitatea separatoare a grupei centrale ureice"*. În cadrul primei note, autorii ajung la concluzia că grupa centrală carbamidică poate funcţiona drept componentă separatoare în sinteza coloranţilor asimetrici. Cea de-a doua comunicare evidenţiază că grupa ureică centrală nu se poate dovedi a fi o componentă separatoare eficace din cauza influenţelor reciproce apreciabile ale componentelor marginale.

I. Reichel şi A. Balint prezintă două note în ciclul *„Sinteze de coloranţi din seria 1,4-benzochinonică"*. Pe baza studiilor întreprinse, ţinînd seamă de calităţile superioare ale coloranţilor diazoici pe lînă şi de rezultatele bune obţinute prin developarea coloraţiilor pe bumbac, autorii recomandă aplicarea acestor coloranţi în practica tinctorială.

G. Ostrogovich şi R. Bacalogu expun, în articolul *„Asupra dozării biuretului în amestecuri cu uree, acid cianhidric, clorură de amoniu şi alte produse ce pot rezulta prin termoliza ureei"*, două noi metode de analiză pe care le-au elaborat — o metodă indirectă chelatometrică şi o metodă directă colorimetrică.

G. Ostrogovich şi A. Nemeş comunică o nouă *„Metodă de dozare gravimetrică a acidului cianuric sub forma sării complexe diamo-cuprice"*.

În ciclul *„Sinteze în domeniul oxazolonelor"*, M. Vanghelovici şi colaboratorii publică nota *„VI. Condensarea acidului p-amino-hipuric cu aldehide aromatice, în prezenţa anhidridei acetice"*. În cadrul acestei comunicări, autorii prezintă noi sinteze de substanţe active din punct de vedere fiziologic, care vor putea fi folosite în viitor ca medicamente.

F. Mihai şi B. Roch prezintă un studiu privitor la *„Compuşii de calciu şi stronţiu ai acidului dilituric"*, axîndu-se în special pe metode preparative.

În nota *„Asupra activităţii catalitice a unor amestecuri echimoleculare de oxizi în reacţia de oxidare a benzenului în fază gazoasă"*, Gr. Pop insistă asupra selectivităţii în cazul obţinerii anhidridei maleice.

Gr. Pop şi I. Iorga aduc noi date privind *„Sinteza ftalodinitrilului prin condensarea catalitică, în fază de vapori, a anhidridei ftalice cu amoniac"*.

În comunicarea *„Contribuţii la cunoaşterea componentelor humusului la soluri din cîmpia de vest a ţării"*, P. I. Mureşanu şi N. Vîlceanu constată o valoare mai ridicată a sumei acizilor humici şi fulvici ai acestor cernoziomuri, raportată la aceleaşi tipuri de sol din alte regiuni ale ţării.

Analizînd aminoacizii din substanţele cu azot ai acizilor humici, P. I. Mureşanu şi G. Czeisler comunică *„Contribuţii la cunoaşterea felului aminoacizilor din substanţele cu azot ai acizilor humici la tipuri de sol din regiune"*.

E. Laţiu *publică articolul „Energia reţelei cristaline în procesul topirii incongruente a silicaţilor cu formare de noi silicaţi"*. Autoarea evidenţiază faptul că în procesul topirii incongruente a silicaţilor cu formare de noi silicaţi, ca fază solidă alături de o topitură, este valabilă o regulă, conform căreia faza solidă nou formată are o valoare comparativă mai mare a energiei de reţea cristalină decît aceea corespunzătoare fazei solide ce se topeşte. Sînt expuse în continuare excepţiile la această regulă.

E. Laţiu şi L. Cicoare semnează nota *„Adsorbţia de schimb la tufuri, bentonite şi diatomite indigene"*.

I. Băbuţia comunică *„Completări la studiul tensiunii superficiale a lichidelor în mişcare de rotaţie"*. Autorul expune rezultatele obţinute în cazul dioxanului, explicînd în special efectul rotocinetic.

În nota *„Tensiunea superficială a lichidelor în mişcare de rotaţie în funcţie de temperatura descrescătoare"*, M. Borneas şi I. Băbuţia demonstrează că în cursul variaţiei tensiunii superficiale nu apare nici un fenomen de histerezis.

E. A. Vdovţova: **Alchilarea combinaţiilor aromatice cu diene. II. Alchenilarea anisolului cu piperilenă în prezenţă de fluorură de bor, clorură de aluminiu şi combinaţiile lor cu acidul ortofosforic.** *Jurnal obscei himii, nr. 1/1961, p. 102—108.* Faptul că autorii au înlocuit $AlCl_3$ cu catalizatorii citaţi la reacţia de alchenilare a nucleului aromatic se explică mai ales prin aceea că un catalizator atît de energic cum este clorura de aluminiu duce la polimerizarea hidrocarburii dienice, astfel încît substanţe cu greutate moleculară joasă nu se formează decît în proporţii foarte mici.

Folosind pentru reacţia de alchenilare a anisolului cu piperilenă catalizatorii $BF_3.H_3PO_4$, BF_3, H_3PO_4, $AlCl_3$, etc. au fost obţinute randamente de 62—95% pentenilanisoli. Dintre catalizatorii citaţi, cel mai eficace s-a dovedit acidul ortofosforic anhidru. Independent de natura catalizatorului acid, piperilena reacţionează preferenţial cu anisolul în poziţia 1,4, produsul principal al acestei reacţii fiind 4-*p*-metoxifenilpentena-2.

A. A. Sprîşkov, I. G. Erîkalov: **Catalizatorii reacţiei de izomerizare a diclorbenzenilor.** *Jurnal obscei himii, nr. 1/1961, p. 292—296.* Se cunoaşte activitatea catalitică a clorurii de aluminiu în reacţia de izomerizare a diclorbenzenilor. În lucrarea menţionată autorii au verificat posibilitatea folosirii pentru această izomerizare a unor alţi catalizatori, dintre care cel mai eficace este clorura de aluminiu cu adaos de sulfat de magneziu. O serie de oxizi şi cloruri ale diferitelor metale (Al_2O_3, B_2O_3, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_2$ şi $PbCl_2$) s-au dovedit absolut inactive.

În studiul activităţii diferitelor forme de $AlCl_3$, clorura de aluminiu perfect anhidră s-a dovedit foarte puţin activă ; în schimb, un adaos de apă, care duce la formare de oxid de aluminiu, măreşte substanţial eficacitatea acestui catalizator.

Z. C. Smolian, A. I. Graevski, O. I. Demin, V. C. Fukin şi G. N. Matveeva: **Unele aspecte ale polimerizării etilenei pe catalizatori heterogeni.** *Visokomolekuliarnîie soedinenia, nr. 1/1961, p. 81—83.* Catalizatorii heterogeni de tipul tetraclorurii de titan, în combinaţie cu un agent de alchilare organometalic, folosiţi la polimerizarea etilenei la presiune joasă, sînt foarte activi în perioada iniţială de polimerizare. Această activitate scade însă după o perioadă de timp relativ mică, viteza de polimerizare scăzînd astfel de 5—6 ori faţă de valoarea iniţială.

Experienţele efectuate de autori cu $TiCl_4 + AlR_3$ pentru stabilirea cauzelor acestui fenomen au arătat că şi în absenţă de etilenă, adică independent de procesul de polimerizare, are loc o scădere a activităţii catalizatorului; aceasta denotă că variaţia acestei activităţi nu este determinată de procesul polimerizării, ci de proprietăţile intrinsece ale sistemului catalitic (condiţionate la rîndul lor de reacţiile şi procesele care au loc în interiorul acestui sistem); hotărîtor în acest caz este raportul între Ti^{3+} : Ti^{4+}. Studiul indică posibilitatea măririi activităţii catalitice a acestui sistem prin menţinerea raportului optim Ti^{3+} : Ti^{4+} ; aceasta se realizează prin adăugarea de oxigen în sistem.

V. A. Karghin, V. A. Kabanov, S. I. Mirlina şi A. V. Vlasov: **Acidul poliacrilic izotactic şi sărurile acestuia.** *Visokomolekuliarnîie soedinenia, nr. 1/1961, p. 134—138.* Acidul poliacrilic izotactic cristalin a fost sintetizat prin hidroliza poliizopropilacrilatului izotactic. S-a stabilit că acidul poliacrilic izotactic cristalizează sub formă de hidrat, în care o moleculă de apă revine pentru fiecare două molecule de monomer.

S-au obţinut, de asemenea, săruri ale acestui acid, printre care cele de sodiu, potasiu, amoniu şi tetrametilamoniu.

Printre aceştia, poliacrilaţii de potasiu şi de tetrametilamoniu izotactici formează cristale, care se caracterizează prin monocristale bine definite.

D. Hardy, V. Spiegel şi K. Nitroi: **Sinteza şi cinetica de polimerizare a esterului vinilic al acidului salicilic.** *Visokomolekuliarnîie soedinenia, nr. 1/1961, p. 144—149.* Salicilatul de vinil a fost sintetizat prin reacţia de trans-esterificare a acetatului de vinil cu acidul salicilic. Studiindu-se cinetica procesului de polimerizare a acestui monomer la 70°C şi diferite concentraţii de iniţiator (azo-bis-izobutironitril) s-a constatat că variaţia vitezei acestui proces în raport cu rădăcina pătrată a concentraţiei iniţiatorului reprezintă o funcţie liniară.

S-a calculat, de asemenea, constanta de transfer de lanţ al moleculei monomere pentru temperatura de 70°C ($C_M = 8{,}0.10^{-3}$).

Pe baza determinării vitezei de polimerizare a acetatului de vinil la diferite temperaturi (55, 65, 75°C), pentru concentraţii constante de iniţiator, s-a calculat energia de activare a reacţiei de polimerizare, care se ridică la 27,7 kcal/mol.

M. F. Sorokin, E. I. Angarskaia, A. N. Şuvalova: **Mecanismul de formare a răşinilor epoxidice din epiclorhidrină şi dioxidifenilpropan.** *Himiceskaia promîşlennosti, nr. 8/1960, p. 25—34.* Răşini cu puncte mai ridicate de înmuiere (la raporturile molare epiclorhidrină : dioxifenilpropan de la 1,5:1 pînă la 1,1:1) au fost obţinute prin procedeul următor : amestecul format din dioxifenilpropan, soluţia NaOH 20% şi solvent (20% în raport cu greutatea componenţilor, fără a socoti apa) se adaugă treptat epiclorhidrinei sub formă de picături, la atingerea temperaturii necesare pentru sinteză. Prin această metodă de sinteză, epiclorhidrina ajunge în mediul de reacţie la o concentraţie minimă posibilă a NaOH; se asigură un timp minim de contact cu alcaliile, reducîndu-se astfel influenţa reacţiei de hidroliză.

Pentru micşorarea viscozităţii masei de reacţie în cursul sintezei răşinilor se recomandă folosirea unui amestec de toluen (70%) şi butanol (30%), în care răşinile formate se dizolvă destul de bine; amestecul conţine alcool, care favorizează reacţia grupei epoxidice cu grupele hidroxilice ale dioxifenilpropanului. Răşinile trebuie sintetizate la 90—100°C, cu un oarecare exces (0,1—0,2 moli în raport cu epiclorhidrina) de NaOH. Aproape toate răşinile obţinute se dizolvă bine după tratament termic în dioxan, acetonă, etilcelosolv, acetaţi şi în amestec de toluen şi butanol.

V. V. Krapuhin, V. N. Cerniaev: **Despre purificarea înaintată a tetraclorurii de siliciu de impurităţile însoţitoare prin metoda rectificării.** *Izvestia vîşşih ucebnîh zavedenii, Ţvetnaia metallurghia, nr. 6/1960, p. 124—131.* O problemă fundamentală în tehnica semiconductoarelor este realizarea unei purificări cît mai avansate a materialelor folosite. Autorii au cercetat purificarea prin rectificare a tetraclorurii de siliciu — produs intermediar în tehnologia fabricării siliciului metalic. În articol se indică bazele teoretice ale procesului şi se descrie aparatura folosită (coloană de rectificare din cuarţ, cu talere de construcţie specială). S-a stabilit regimul optim de lucru şi s-a precizat modul de repartiţie a impurităţilor în timpul rectificării.

V. A. Nazarenko, M. B. Şustova: **Determinarea microimpurităţilor de iod în siliciul elementar.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 1/1961, p. 15—16.* În obţinerea siliciului metalic necesar pentru producerea semiconductoarelor se foloseşte adeseori procedeul de disociere a tetraiodurii de siliciu, ceea ce duce la impurificarea siliciului elementar cu iod. Procedeul cel mai indicat pentru determinarea iodului îl constituie extragerea cu benzen, urmată de colorimetrare. Această metodă nu are însă o sensibilitate satisfăcătoare pentru materiale semiconductoare.

S-a elaborat o metodă de analiză bazată pe o mărire a sensibilităţii reacţiei de identificare a iodului şi oxidarea iodurii la iodat, urmată de extracţia iodului cu benzen. Ca oxidant a fost folosită o soluţie de azotit de sodiu în acid sulfuric concentrat. Metoda permite identificarea unor microcantităţi de iod, de ordinul 0,5 γ/g siliciu metalic, adică de 5.10^{-5}%.

L. I. Krol, A. I. Naşelski, M. D. Hlîstovskaia: **Metoda de acoperire cu grafit a pieselor de cuarţ.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 2/1961, p. 177—178.* În tehnica obţinerii materialelor semiconductoare se utilizează mult aparatura din cuarţ. Deoarece cuarţul reacţionează adeseori cu unele materiale semiconductoare, modificînd caracteristicile acestora, diferiţi autori au propus acoperirea pereţilor din cuarţ cu un strat de cărbune. Lucrarea publicată indică metoda de lucru care duce la obţinerea unor acoperiri aderente şi compacte pe calea pirolizei unor compuşi organici puri, de exemplu a acetonei. Piesa grafitizată se supune apoi unui tratament termic în vid, cînd probabil are loc formarea unei pelicule de carbură de siliciu. Sînt descrise condiţiile de lucru şi aparatura folosită.

S. H. Zarniţki: **Analiza gazelor din industria acidului sulfuric.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 2/1961, p. 138—139.* Metoda de analiză propusă permite determinarea simultană a SO_2 şi SO_3 în gazele din industria acidului sulfuric. Drept inhibitor pentru oxidarea SO_2 se utilizează o soluţie de furfurol-acetaldehidă. Soluţia se prepară amestecînd o soluţie de 5—10% acetaldehidă cu o soluţie de 5% furfurol. Metoda este sensibilă şi în cazul unor concentraţii ridicate de SO_2 şi N_2O_3 în gaze (circa 15% din fiecare). Metoda s-a aplicat în diferite faze ale procesului de obţinere a acidului sulfuric.

V. D. Konkin, V. I. Jihareva: **Analiza rapidă a zgurelor şi a altor materiale.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 2/1961, p. 143—144.* A fost elaborată o nouă metodă de analiză sistematică a zgurelor, care permite o scurtare considerabilă a timpului de lucru şi reduce consumul de reactivi. Metoda se bazează pe titrarea complexometrică. Pentru precipitarea hidroxizilor de Al şi Fe a fost folosită urotropina. Modul de efectuare a analizei este descris detaliat. Metoda poate fi aplicată la zgure cu un conţinut ridicat de fosfor şi mangan, la zgurele de furnal, materiale refractare şi silicaţi.

V. G. Agheenkov, Z. A. Serikov: **Rolul fierului în procesul de leşiere a concentratelor prăjite de zinc.** *Izvestia vîşşih ucebnîh zavedenii, Ţvetnaia metallurghia, nr. 1/1961, p. 54—64.* A fost studiat rolul fierului şi comportarea lui în procesul de leşiere a concentratelor prăjite de zinc, condi-

ţiile de oxidare şi de hidroliză. S-a stabilit că, în anumite condiţii, în timpul leşierii, o parte a fierului formează soluţii coloidale; în cazul leşierii în ciclu neutru, fierul bivalent nu poate fi îndepărtat; fierul trivalent hidrolizează uşor şi complet în condiţiile leşierii neutre, putînd fi îndepărtat total la pH = 3,6. Oxidarea fierului bivalent cu aer în soluţii neutre nu este eficace. Sînt arătate condiţiile optime de oxidare cu piroluzită şi este indicată schema tehnologică a procesului de leşiere.

V. P. Gluhov, T. G. Situikova, I. A. Fedotov: **Extragerea seleniului din nămoluri într-o instalaţie experimentală industrială.** *Ţvetnîe metallî*, nr. *1/1961, p. 83—84.* Institutul de mine din Leningrad a elaborat o metodă de extragere a seleniului din nămoluri prin prăjirea oxidantă a minereurilor granulate la 600—650°C şi absorbţia anhidridei selenioase de stratul de sodă.

Sarea de seleniu se prelucrează prin precipitarea seleniului din soluţii acide şi reducere, urmată de precipitarea seleniului din soluţii. Avantajul metodei constă în randamentul mare de extragere a seleniului şi în reducerea numărului operaţiilor. Pentru anul 1961 se proiectează intrarea în producţie normală a uzinei.

A. S. Gherman-Galkina, T. M. Zlókazova, V. Pheluikova, V. V. Siderenko: **Folosirea hidrociclonului în complex cu îngroşătorul pentru separarea fracţiunii solide de la leşierea sinterului aluminos.** *Ţvetnîe metallî, nr. 1/1961, p. 52.* Pentru mărirea eficacităţii îngroşătoarelor, la uzinele de aluminiu din Urali a fost cercetată micşorarea cantităţii de substanţă solidă prin folosirea hidrocicloanelor. Astfel, cu un aparat cu următoarele caracteristici: diametrul părţii cilindrice 250 mm, conicitatea 20°, înălţimea părţii cilindrice 170 mm, orificiul de alimentare 20×50 mm, s-a ajuns la un randament de separare a fracţiunii solide de 75% şi un conţinut de material solid în instalaţie de 100 g/l. Productivitatea hidrociclonului a fost de 53 m^3/h la o presiune a barbotinei la alimentare în ciclon de 1,3—1,5 at. Productivitatea îngroşătoarelor a crescut de peste două ori.

M. P. Smirnov: **Starea actuală şi căile perfecţionării rafinării plumbului.** *Ţvetnîe metallî, nr. 1/1961, p. 27—35.* Se analizează starea actuală a rafinării plumbului în uzinele existente, indicîndu-se deficienţele procedeelor actuale: procese discontinue, insuficienta mecanizare şi automatizare, indici scăzuţi în extragerea plumbului (75—80%), complexitatea prelucrării scoarţelor în cantităţi mari şi a blocărilor de metale preţioase în subprodus.

Dintre procedeele noi se indică rafinarea electrolitică şi rafinarea termică continuă. Se descriu avantajele şi dezavantajele acestor procedee şi se analizează etapele rafinării termice continue.

N. B. Pletneeva: **Metode de obţinere a seleniului de înaltă puritate.** *Ţvetnîe metallî, nr. 1/1961, p. 55—60.* Se descriu numeroase metode de purificare a seleniului studiate şi practicate în diferite ţări. Cele mai utilizate sînt metodele de distilare la presiune normală sau în vacuum. Se obţine seleniu de puritate avansată (99,995%).

În U.R.S.S. au fost studiate mai multe metode, dintre care şi distilarea în aparatură de sticlă superioară sau cuarţ. La Ghinţvetmet şi la Institutul de chimie tehnologică din Moscova a fost obţinut seleniu cu aproximativ 1.10^{-5}% Mg; 1.10^{-4}% S; 1.10^{-3}% reziduu nevolatil.

I. A. Gribova, U-Ban-Van: **Realizări în domeniul derivaţilor polimeri ai fosfonitrilului.** *Uspchi himii, vol. 30, nr. 1/1961, p. 3—30.* Autorii examinează derivaţii fosfonitrilului şi polimerii acestora, care conţin gruparea —P=N. Reprezentantul tipic al combinaţiilor de acest tip este clorura de fosfonitril ($PNCl_2$). Se prezintă metodele de sinteză a acesteia, precum şi a derivaţiilor alchilici şi arilici ai fosfonitrilului, a fosfonitrilamidelor şi derivaţilor *N*-substituiţi, a esterilor acidului trifosfonitrilic. Un capitol special tratează despre derivaţii macromoleculari ai fosfonitrilului. Articolul se încheie cu prezentarea proprietăţilor fizico-chimice şi utilizărilor derivaţilor polimeri ai fosfonitrilului.

V. A. Zamiatina, N. N. Bekasova: **Combinaţiile polimere ale borului.** *Uspehi himii, vol. 30, nr. 1/1961, p. 48—59.* Lucrarea prezintă o trecere în revistă a cercetărilor privind obţinerea polimerilor cu bor, reacţiile combinaţiilor monomere ale borului în care a fost observată apariţia polimerilor şi proprietăţile fizico-chimice precum şi domeniile de utilizare a acestor polimeri.

S. A. Amirova, V. V. Pecikovski, V. G. Prohorova, M. I. Polotmianşcikova: **Studiul prăjirii oxidante a zgurelor de convertizor în scopul extragerii vanadiului,** *Himia i himiceskaia tehnologhia. Izvestia vîsşih ucebnîh zavedenii, vol. 3, nr. 6/1960, p. 1056—1061.* A fost studiată extracţia vanadiului din zgurele de convertizor, prin prăjire oxidantă cu carbonat de potasiu şi sodiu. Conţinutul optim de $Na_2CO_3+K_2CO_3$ în şarjă este de 5—7%.

A fost studiată, de asemenea, variaţia gradului de extracţie a vanadiului în funcţie de temperatură, durata prăjirii, conţinutul de $Na_2CO_3+K_2CO_3$, dimensiunile granulelor zgurei şi carbonatului, concentraţia oxigenului în faza gazoasă şi prezenţa diferitelor adaosuri în şarjă. Temperatura optimă de prăjire este de 800—850°C. Procesul de formare a vanadaţilor solubili în apă are loc mai ales în primele 30—45 min ale reacţiei, după care viteza procesului scade apreciabil. Micşorarea dimensiunilor granulelor zgurei favorizează viteza şi randamentul cantitativ al extracţiei vanadiului.

V. V. Veselov, D. B. Orecikin: **Obţinerea înlocuitorilor de grăsimi sintetici din fracţiunile petrolifere înalt hidrogenate.** *Himia i himiceskaia tehnologhia. Izvestia vîsşih ucebnîh zavedenii, vol. 3, nr. 6/1960 p. 1086—1090.* Articolul prezintă parametrii procesului de hidrogenare înaintată a fracţiunilor petrolifere, în scopul obţinerii diferiţilor înlocuitori de grăsimi sintetici. Hidrogenarea înaintată permite o purificare practic completă a fracţiunilor respective de hidrocarburi aromatice, compuşi cu sulf şi gudroane.

Se propune o schemă simplificată de fabricare a detergenţilor pe bază de alcooli (alchil-sulfaţi) din produsele parafinoase oxidabile. Se indică posibilitatea obţinerii detergenţilor pe bază de hidrocarburi aromatice (de tipul alchil-sulfonaţilor) prin sulfonare din produsele hidrogenate purificate.

M. M. Dubinin, E. D. Zaverina: **Proprietăţile de adsorbţie şi structura microporoasă a cărbunilor activi industriali.** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, nr. 1/1961, p. 113—120.* Se prezintă un studiu al proprietăţilor de adsorbţie şi al caracteristicilor structurii microporoase a unor mostre de cărbuni activi industriali sub aspectul utilizării lor ca adsorbanţi. Se arată că tipurile de cărbune activ pentru extracţie din fază gazoasă sînt adsorbanţi de primul tip structural, cu micropori fini, în timp ce cărbunii activi destinaţi adsorbţiei substanţelor dizolvate aparţin celui de-al doilea tip structural, prezentînd micropori mari. Cărbunii activi recuperaţi sînt adsorbanţi cu tip structural mixt.

V. A. Voskresenski, V. A. Bîliev, E. M. Orlova: **Unele reguli ale plastifierii clorurii de polivinil cu substanţe polare şi nepolare.** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, nr. 1/1961, p. 225—227.* A fost studiată acţiunea adaosurilor plastifiante nepolare (difenil, naftalină, antracen) asupra clorurii de polivinil, precum şi variaţia efectului de plastifiere al acestui polimer, funcţie de lungimea catenei părţii nepolare a moleculelor de plastifianţi polari (ftalaţi). S-a constatat că gradul de compatibilitate şi efectul de plastifiere depind de natura chimică, de dimensiunile şi forma moleculelor substanţelor respective.

E. Ia. Veiman, L. I. Pokrovski, S. S. Fralov: **Determinarea cantitativă a grupelor carboxilice în poliamide.** *Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, nr. 1/1961, p. 232—233.* Autorii prezintă o metodă de determinare a grupelor carboxilice în răşinile şi fibrele poliamidice, bazată pe titrarea aminoacizilor solubili cu formaldehidă. Se indică modul de lucru, calculul rezultatelor şi formula de determinare a greutăţii moleculare a poliamidei. Rezultatele determinării concordă cu valorile greutăţilor moleculare ale poliamidelor, determinate prin dozarea grupelor COOH finale şi prin metoda viscozimetrică.

P. V. Popov: **Insecticidele organo-fosforice.** *Zaşcita rastenii ab vreditelei i baleznei, nr. 1/1961, p. 37—40.* După o succintă trecere în revistă a insecticidelor organo-fosforice moderne, se menţionează produsele experimentale sau introduse industrial în U.R.S.S.

Se indică formele de condiţionare şi metodele de utilizare a acestor preparate, culturile tratate, concentraţiile şi normele de consum, compatibilitatea cu alte produse pesticide, toxicologia, precum şi măsurile de prim ajutor în caz de intoxicaţii; de asemenea, se prezintă influenţa acestor preparate asupra entomofaunei utile, precum şi o serie de consideraţii privitoare la durata acţiunii de protecţie şi apariţia rezistenţei dăunătorilor faţă de aceste insecticide.

Brevet R.P.R. nr. 41409/1960:

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN APA DE MARE ŞI DIN SOLUŢIILE SĂRURILOR SALE

Autori: T. Ionescu şi A. Braniski

Procedeele folosite pentru obţinerea oxidului de magneziu din apa de mare sau din soluţiile sărurilor sale prezintă dificultatea că precipitatele de hidroxid de magneziu şi de carbonat de calciu decantează foarte încet, iar filtrarea precipitatului de hidroxid de magneziu este anevoioasă; pentru accelerarea vitezei de filtrare se folosesc drept coagulanţi clorură de fier, hipocloriţi, clor gaz. Oxidul de magneziu rezultat, folosit la fabricarea produselor refractare magneziene, sinterizează la temperaturi foarte ridicate; pentru coborîrea acestei temperaturi sînt utilizaţi fondanţi, în special bioxidul de siliciu, adăugaţi hidroxidului de magneziu înainte de intrarea în cuptor.

Prin invenţia realizată, dezavantajele procedeelor cunoscute sînt înlăturate. Pentru accelerarea decantării carbonatului de calciu şi apoi a hidroxidului de magneziu rezultat din apa de mare sau din soluţiile sărurilor sale, precipitarea se face în prezenţa unui coagulant; pentru coborîrea temperaturii de sinterizare se încorporează hidroxidului de magneziu, în timpul formării acestuia, un fondant de silicaţi.

Coagulantul folosit constă dintr-o soluţie apoasă de sulfat de aluminiu sau sulfat de fier sau — preferabil — un extract clorhidric sau sulfuric din zgure metalurgice, în special din zgurele rezultate din metalurgia cuprului. Extractul metalurgic se obţine prin tratarea zgurei, fin măcinate, cu acid clorhidric diluat, la rece, sub agitare energică, după care se diluează cu apă şi se filtrează. Extractul preparat lasă la uscare ~ 1—2% reziduu. Extractul poate fi uscat pînă ajunge sub formă de pastă, din care se adaugă, direct în apă, cantitatea echivalentă extractului lichid.

Fondantul se adaugă sub formă de barbotină din silicaţi de magneziu naturali, calcinaţi sau necalcinaţi, foarte fin măcinaţi, şi cantitatea adecvată de apă.

Pentru realizarea invenţiei, apa de mare se tratează cu o cantitate calculată de lapte de var sau de dolomit, în scopul eliminării bioxidului de carbon liber sau semicombinat; accelerarea decantării carbonatului de calciu rezultat este realizată prin adăugarea, sub agitare lentă, de extras din zgură metalurgică, în cantitate de 1—3 ml/l apă de mare.

Hidroxidul de magneziu este precipitat, după îndepărtarea bioxidului de carbon, prin adăugarea unei soluţii calculate de hidroxid alcalin sau alcalino-pămîntos, sub agitare lentă; apoi se introduc 2—8 ml extract din zgură metalurgică pentru 1 l apă de mare şi barbotina — în cantitate astfel calculată, încît conţinutul în silice al oxidului de magneziu deshidratat să nu depăşească 6%; se întrerupe agitarea şi se lasă în repaus pentru decantarea hidroxidului de magneziu; apoi acesta se spală cu apă dulce, lipsită de bioxid liber şi semicombinat, se filtrează şi se usucă.

Oxidul de magneziu obţinut după deshidratarea hidroxidului de magneziu conţine sub 4% oxid de calciu şi sub 6% silice; temperatura de sinterizare este sub 1 800°C.

Pentru prepararea coagulantului se tratează, de exemplu, 100 g zgură metalurgică fin măcinată cu 1 300—2 000 ml acid clorhidric 2—4% sau cu 1 500—2 000 ml acid sulfuric 4—8%, la rece, sub agitare energică timp de 10—20 min; se adaugă imediat 6—10 l apă şi se filtrează. Filtratul rezultat este un coagulant foarte activ după 6—10 zile de la preparare. Activitatea creşte în timp; el poate fi utilizat cu aceleaşi rezultate timp de 24 luni de la preparare.

Prin aplicarea acestei invenţii, hidroxidul de magneziu precipitat şi precipitatele rezultate la operaţiile de eliminare a bioxidului de carbon liber şi semicombinat decantează repede; datorită silicei încorporate se obţine oxid de magneziu cu temperatură de sinterizare convenabilă.

Brevet R.S.C. nr. 95139/1960, cl. 12 *i*, 10:

PROCEDEE DE FABRICARE A ACIDULUI FLUORHIDRIC PUR

Pentru îndepărtarea bioxidului de sulf din acidul fluorhidric tehnic au fost elaborate o serie de metode (legare de substanţe organice, distilare cu hidrocarburi, reducere cu hidrogen sulfurat) care prezintă dezavantajul că şi după aplicarea lor în acidul fluorhidric persistă urme de bioxid de sulf.

Procedul cuprins în invenţie stabileşte ca acidul fluorhidric de 80—98% să fie tratat cu fluorură de potasiu şi apoi supus oxidării electrolitice, pentru eliminarea substanţelor reducătoare; se obţine astfel acid fluorhidric pur.

„REVISTA DE CHIMIE" – organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. – Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu – Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Produse chimice

— Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă :
● Oxid de zinc calitatea I ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de culeș monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de culeș linotip.
Stereotipie-aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

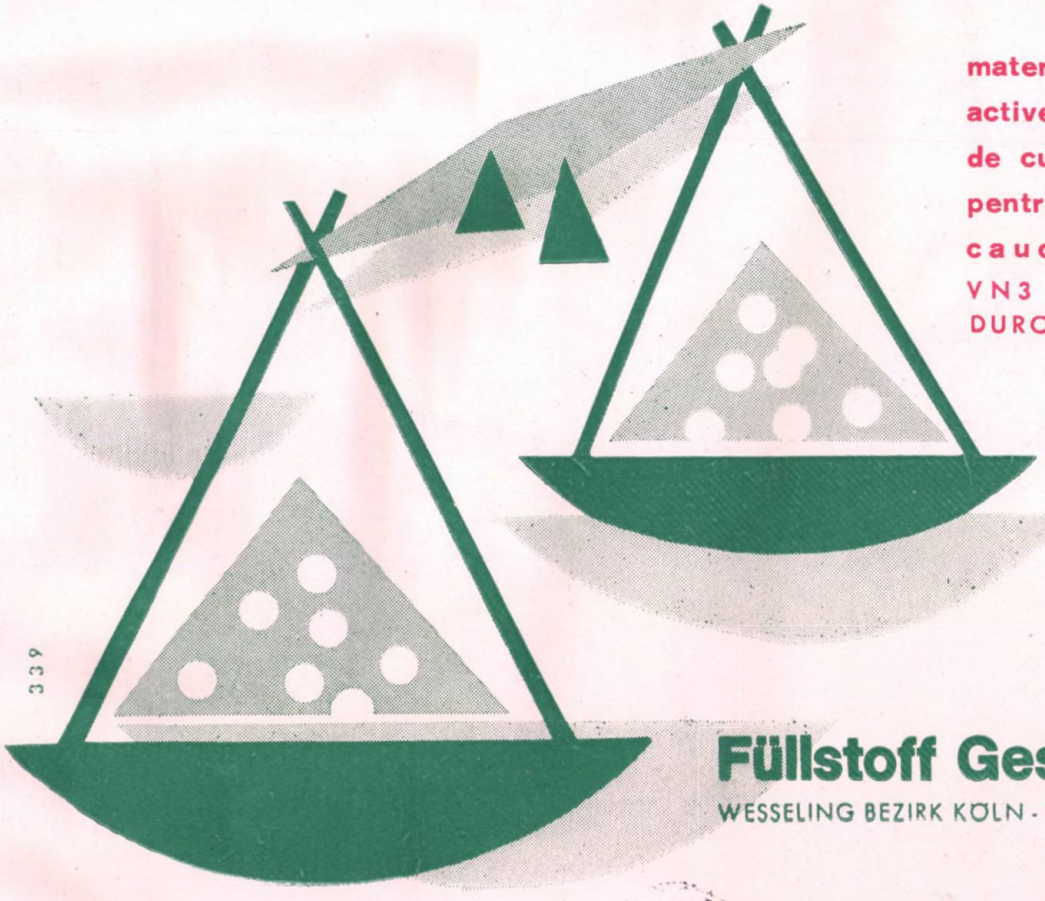
4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **SOLEX** BUCUREȘTI

Intreprindere metalurgică de stat



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL · TEG

339

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

Produse ale chimiei organice şi anorganice
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Preparate dentare
Produse ale surselor termale
Plante medicinale
Reactivi
Materiale plastice
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Antidăunători
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Tananţi
Vopsele şi pigmenţi ceramici
Vopsele luminiscente

CHEMAPOL

Intre ieri şi astăzi

s-au petrecut peste tot schimbări.
Dacă într-o anumită epocă, cismele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent încălţămintea uşoară, elegantă şi frumoasă ne uşurează voiajul. Şi aici, chimia este un auxiliar preţios, care favorizează satisfacerea exigenţelor omului modern. Produsele speciale, ca :

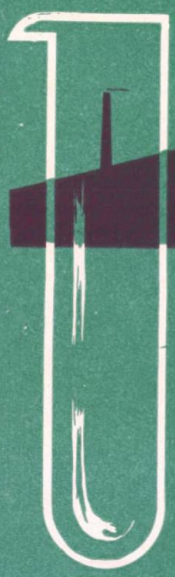
Pepsizym, Falipol, Satilan

acţionează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor şi permit realizarea efectelor dorite.

Specialiştii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE
Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



UZINELE CHIMICE

9 MAI

PRODUC:

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE
IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE
ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE

ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID 2·4 D

— Ierbicid selectiv pentru păioase, porumb și unele legume
— Stimulator în cultura tomatelor

PRODUSELE FABRICATE DE UZINELE CHIMICE 9 MAI BUCUREȘTI
Bd. Ion Șulea nr. 246 bis
Telefon : 21.20.80

Folosiți cu încredere

ISRS

INGINERI ȘI TEHNICIENI

Citiți publicațiile editate de

Institutul de Studii Romino-Sovietic al Academiei Republicii Populare Romine

Analele Romino-Sovietice, seriile :

Metalurgie
Matematică-Fizică
Chimie

Revistele de Referate, seriile :

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor Romino-Sovietice, seria Tehnică

Buletinul de informare științifică

care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experiență a științei și tehnicii sovietice și vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii și agenții poștali, difuzorii de presă din întreprinderi și instituții și direct la Institutul de Studii Romino-Sovietic, București str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

LUCNTI

UZINELE CHIMICE
NIC. TECLU
COPȘA MICĂ

PRODUC

ULTRAMARIN

FABRICAT LA „METALOCHIMICA" PLOIEȘTI

Pentru:
— vopsele în uleiuri,
— culoare complimentară pentru alb:
  — în fabricarea zahărului,
  — în soluțiile de var în gospodării,
  — în construcțiile industriale,

folosiți:
— pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

București

FABRICA DE MASE PLASTICE

BUCUREȘTI, STR. ZIDURI MOȘI 23,
RAIONUL 23 AUGUST
TELEFON 12.70.09 — 12.17.35

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații tehnico-sanitare, cu presiune de regim 10 kgf/cm² și 6 kgf/cm², în dimensiunile 12—90 mm diametru exterior.

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații de scurgere (canalizări), cu presiune de regim 2,5 kgf/cm², în dimensiunile 32—110 mm diametru exterior, cu lungimi utile de 250—2000 mm.

ȚEVI C.P.V. înlocuitoare ale tuburilor electrice ușor protejate (I.P.).